

**Kinetik der Arinbildung
und Konkurrenzversuche mit Arinen**

Leander Möbius

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0015

Kinetik der Arinbildung und Konkurrenzversuche mit Arinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Leander Möbius

aus

Waldenburg/Schlesien

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 5. 61

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Juni 1958 bis Dezember 1960 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer darf ich an dieser Stelle für die mir stets zuteil gewordene ausserordentliche Förderung und Unterstützung, sowie für die Gewährung ausgezeichneten Arbeitsbedingungen sehr herzlich danken.

Frau N. Ott, Frl. S. Anneser, Frl. I. Ziegler und Herrn H. Huber schulde ich Dank für ihre tatkräftige Hilfe bei der IR-Analyse, Frau S. Scholz und Herrn H. Schulz für die Durchführung der Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

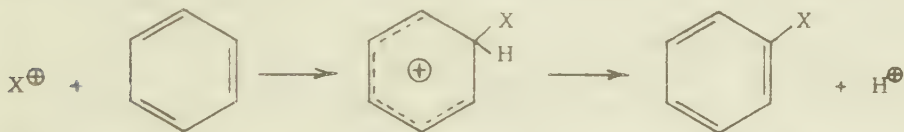
	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
A. Eliminierungsmechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution	1
B. Mechanismus der Arinbildung	3
II. <u>Kinetik der Arinbildung aus Fluoraromaten mit Lithiumphenyl</u>	3
III. <u>Konkurrenzreaktionen um Arine</u>	6
A. Das Arin als Zwischenstufe	6
B. Struktur der Arine	7
C. Die Selektivität verschiedener Arine	8
1. 1-Methyl-naphthin-(2.3)	9
2. 3-Methyl-benz-in	11
3. Phenanthrin-(9.10)	12
D. Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität von Arinen	14
1. 3-Methoxy-benz-in	15
2. 3,6-Dimethoxy-benz-in	16
3. 3-Dimethylamino-benz-in	17
4. 3-Trifluormethyl-benz-in	18
5. 3-Methyl-benz-in	18
6. 3,6-Dimethyl-benz-in	20
7. 3,6-Di-tert.-butyl-benz-in	20
E. Methylsubstituierte Chlor-aromaten als Arin-Generatoren	21
1. o-Chlor-toluol	21
2. Chlor-p-Xylol	21
3. 1-Methyl-2-chlor-naphthalin	22
4. 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin	22
F. Die Nucleophilitätsreihe gegenüber Phenanthrin-(9.10)	26
1. n-Butyllithium und α -Picollyllithium	27
2. α -Picollyllithium und Phenyllithium	28
3. Phenyllithium und Lithiumpiperidid	28
4. 9-Fluorenyllithium und Lithiumpiperidid	28
5. 9-Fluorenyllithium und Lithiumdiäthylamid	29
6. Lithium-N-methylanilid und Lithiumdiäthylamid	29
7. Lithiumphenylacetylid und Lithiumpiperidid	30
8. Furan bzw. Anthracen und Lithiumpiperidid	30

G. Variation der konkurrierenden Reaktionspartner bei	
3-Methoxy-benz-in	32
1. Furan und Lithiumdicyclohexylamid	32
2. Triäthylamin und Lithiumphenyl	32
IV. Zusammenfassung	33
V. Experimenteller Teil	35
A. Allgemeines	35
B. Darstellung von Ausgangs- und Vergleichssubstanzen	35
C. Kinetische Messungen	48
a. Fluoraromaten und Lithiumphenyl	48
b. Kinetische Untersuchungen an 9-Chlor-anthracen	50
D. Konkurrenzversuche der Addition von Phenyllithium und	
Lithiumpiperidid	50
a. 1-Methyl-2-fluor-naphthalin	52
b. o-Fluor-toluol	53
c. 9-Chlor-phenanthren	53
d. o-Fluor-anisol	55
e. 1,4-Dimethoxy-2-chlor-benzol	57
f. o-Fluor-dimethylanilin	57
g. m-Chlor-benzotrifluorid	58
h. Fluor-p-xylol	59
i. 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol	60
j. o-Chlor-toluol	60
k. 1,4-Dimethyl-2-chlor-benzol	61
l. 1-Methyl-2-chlor-naphthalin	61
m. 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin	62
E. Die Nucleophilitätsskala gegenüber Phenanthrin-(9.10)	63
a. n-Butyllithium und α -Picollythium	63
b. α -Picollythium und Phenyllithium	64
c. Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid	65
d. 9-Fluorenyllithium und Lithiumpiperidid	65
e. 9-Fluorenyllithium und Lithiumdiäthylamid	66
f. Lithium-N-methylanilid und Lithiumdiäthylamid	66
g. Lithiumphenylacetylid und Lithiumpiperidid	67
h. Anthracen bzw. Furan und Lithiumpiperidid	67
F. Variation der Reaktionspartner bei 3-Methoxy-benz-in	68
VI. Literaturverzeichnis	70

I. Einleitung

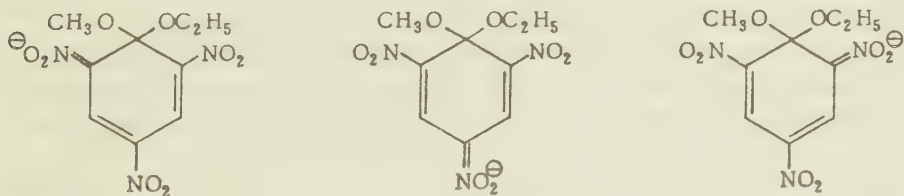
A. Eliminierungsmechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution

Der Reaktionsverlauf bei elektrophilen aromatischen Substitutionen lässt sich durch folgendes Formelbild wiedergeben:



Die Resonanzstabilisierung der Zwischenstufe ermöglicht den Angriff elektrophiler Agenzien auf Aromaten.

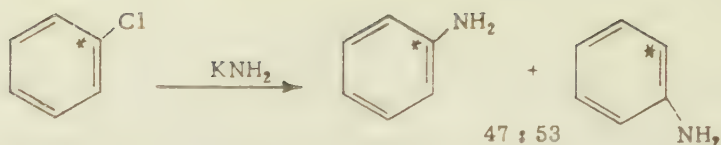
Die Neigung des Benzolkerns, ein nucleophiles Teilchen zu addieren, ist wesentlich geringer. Dies lässt sich nur dann leicht erzielen, wenn o- oder p-ständige Substituenten die negative Ladung der Zwischenstufe übernehmen können. Bei geeigneter Substitution lässt sich diese Zwischenstufe sogar isolieren, wie es J. MEISENHEIMER (Lit. 1) bei der Reaktion von Trinitroanisol mit Kaliumäthylat gelang:



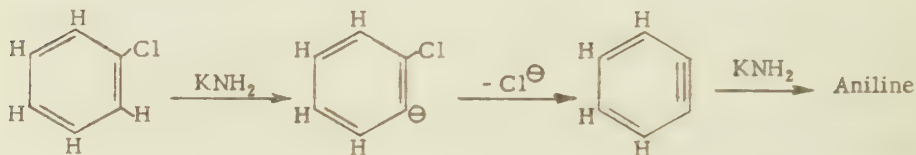
Problematisch waren nucleophile Substitutionen dann, wenn das aromatische Molekül keine aktivierenden Gruppen enthielt. Das Prinzip der grösstmöglichen Strukturehaltung fand sich mit dem Auftreten von Umlagerungen in vielen Fällen durchbrochen. Bemerkenswert war, dass die Umlagerungen immer nur die Nachbarpositionen betrafen. J.F. BUNNETT und R.E. ZAHLE (Lit. 2) fassten diese Reaktionen unter dem Begriff "Cine-Substitutionen" zusammen.

Durch die Veröffentlichungen zweier Arbeitskreise wurde Licht auf diese merkwürdigen Reaktionen geworfen:

J.D. ROBERTS (Lit. 3) konnte 1953 bei der Umsetzung von ^{14}C -markiertem Chlorbenzol mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu Anilin zeigen, dass Umlagerung zu etwa 50% eintritt.



Er postulierte als Zwischenstufe das "benzyne" als Resultat eines Eliminierungsprozesses folgender Art:



Nach Metallierung in o-Stellung zum Chlor wird Alkalihalogenid abgespalten; an das "benzyne" addiert sich anschliessend die überschussige Base. Die Addition kann dabei praktisch gleichberechtigt in zwei Richtungen erfolgen.

R. HUISGEN und H. RIST (Lit. 4) wiesen 1954 die von ihnen als Arine bezeichneten Eliminierungsprodukte bei der Umsetzung der beiden Fluor-naphthaline bzw. von o-Fluor-anisol mit Lithiumphenyl in Äther nach. Ein Substituent am aromatischen Kern leistet den gleichen Dienst wie oben die ^{14}C -Markierung, d.h. er macht die o-Positionen unterscheidbar. Zusätzlich erhält man Informationen über den Einfluss von Substituenten auf die Benz-in-Reaktivität. R. HUISGEN und J. SAUER (Lit. 5) fanden bei der Reaktion von p-Halogen-toluolen sowie bei der von 1- und 2-Halogen-naphthalinen mit Lithiumpiperid in Äther jeweils das gleiche Verhältnis von m- und p-Piperidino-toluol bzw. von 1- und 2-Piperidino-naphthalin. Diese Unabhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Natur des Halogens einerseits und von der Stellung des Halogens im Naphthalinkern andererseits wäre bei der additiven nucleophilen Substitution völlig undenkbar. Hier liegen Beweise für gemeinsame Zwischenstufen.

C. WITTIG und L. POHMER (Lit. 6) setzten das Benz-in, von ihnen Dehydrobenzol genannt, aus o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran frei und fingen es mit Furan oder Anthracen in einer Dien-Reaktion ab.

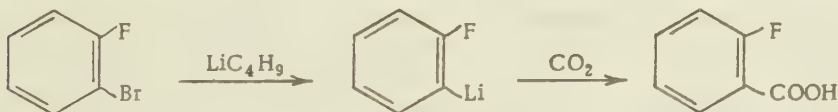
Hand in Hand mit der Sicherung des Eliminierungsmechanismus ging seine präparative Nutzung. R. HUISGEN, J. SAUER und A. HAUSER (Lit. 7) führten die "katalytische Arylierung" ein; R. HUISGEN und H. KÖNIG (Lit. 8) gelangten durch Ringschlüsse über Arine zu heterocyclischen Verbindungen. Die Autoren bedienten sich dabei der Fähigkeit der Arine, als echter Zwischenstufe mit endlicher Lebensdauer zwischen verschiedenen attackierenden Agenzien auszuwählen.

Dass dieser Eliminierungsprozess sogar in der Technik eine Rolle spielt, zeigten A. BOTTINI und J.D. ROBERTS (Lit. 9) beim Druck-Phenol-Prozess, der Hydrolyse von Chlorbenzol mit wässrigem Alkali. Mittels ^{14}C -Markierung bestimmten sie das Verhältnis Eliminierung zu additiver Substitution in Abhängigkeit von Temperatur und Basenstärke.

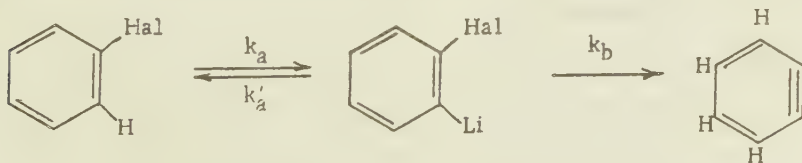
B. Mechanismus der Arinbildung

J.D. ROBERTS (Lit. 10) schlug auf Grund von H-D-Austauschversuchen und der Messung von Isotopeneffekten zwei Mechanismen der Arinbildung im System Halogenbenzol und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak vor:

Fluor- und Chlorbenzol bilden in einem Zweistufenprozess - o-Metallierung und Abspaltung von Kaliumhalogenid - das Arin, während Brom- und Jodbenzol mit Kaliumamid in einem "concerted process" zum Benz-in reagieren. H. GILMAN (Lit. 17) konnte o-metallierte Halogenbenzole bei tiefer Temperatur durch Carboxylierung der Reaktionsprodukte aus o-Brom-halogenbenzolen mit n-Butyllithium nachweisen:



Neuere kinetische Untersuchungen von W. MACK und K. HERBIG im hiesigen Institut sprechen für einen einheitlichen Verlauf der Arinbildung aus Halogenaromaten mit lithiumorganischen Verbindungen oder Lithiumdialkylamiden:



Die Metallierung (k_a) ist der langsamste, also geschwindigkeitsbestimmende Schritt; als rasche Folgereaktionen schliessen sich Rückreaktion (k'_a) oder Lithiumhalogenid-Abspaltung (k_b) zum Arin an.

II. Kinetik der Arinbildung aus Fluoraromaten mit Lithiumphenyl

Für eine grosse Zahl von subst. Brombenzolen bestimmten R. HUISGEN, W. MACK, K. HERBIG, N. OTT und E. ANNESER (Lit. 51) die partiellen RG-Konstanten der Freisetzung des Arins mittels Lithiumpiperidid + Piperidin in Äther.

Der Substituenteneinfluss entsprach weitgehend der theoretischen Erwartung für die Acidität der zum Br- α -ständigen Kernwasserstoffs. Der Austausch dieses Wasserstoffs gegen Lithium diktiert also die Bruttogeschwindigkeit.

Wenn die CH-Aciditäten die Reihenfolge der RG-Konstanten bei verschiedenen Halogenaromaten bestimmen, musste die Abstufung der RG-Werte im System Ar-F + Lithiumphenyl der im System Ar-Br + Lithiumpiperidid entsprechen. Dass das tatsächlich der Fall ist, zeigen die beiden folgenden Tabellen:

Tab. 1 Reaktion von Ar-Br mit Lithiumpiperidid und Piperidin in Äther bei 20° (W. MACK, Lit. 11)

Ar-Br	$10^3 \cdot k_2$ (Mol ⁻¹ · sec ⁻¹ · Ltr.)
Brombenzol	1.17
1-Brom-naphthalin	3.95
2-Brom-naphthalin	6.72
9-Brom-phenanthren	22.6
4-Brom-diphenyl	30.0
3-Brom-anisol	250

Tab. 2 Reaktion von Ar-F mit (bromidfreiem) Lithiumphenyl in Äther bei 20°

Ar-F	$10^5 \cdot k_2$ (Mol ⁻¹ · sec ⁻¹ · Ltr.)
Fluorbenzol	9.41
1-Fluor-naphthalin	12.5
2-Fluor-naphthalin	49.9
9-Fluor-phenanthren	80.0
4-Fluor-diphenyl	16.7
3-Fluor-anisol	400

Die Reaktion der Fluoraromaten mit Lithiumphenyl in ätherischer Lösung bestimmte ich durch Verfolgung der Abnahme des Alkalititers der Lösung. Die RG-Konstanten wurden nach dem Gesetz für die 2. Reaktionsordnung berechnet.

Die, wie man heute weiss, scheinbare RG-Konstante ist in diesem System stark von der Konzentration des Lithiumphenyls abhängig. Mit zunehmendem Lithiumphenylgehalt der Reaktionslösung sinkt der Wert der RG-Konstanten (Tab. 3).

Tab. 3 Umsetzung von Fluorbenzol mit Lithiumphenyl (LiBr-frei) in Äther bei 20°

Konzentrationen in Mol/Ltr.		$10^5 \cdot k_2$
C_6H_5-F	C_6H_5-Li	($Mol^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot Ltr.$)
0.079	0.157	14.4
0.160	0.320	11.1
0.080	0.320	9.41
0.167	0.656	6.78

Dieser Befund steht im Einklang mit der Autokomplexbildung des Lithiumphenyls, die von G.WITTIG, F.J.MEYER und G.LANGE (Lit. 12) durch ebullioskopische Messungen in ätherischer Lösung nachgewiesen wurde. Dabei ist Voraussetzung, dass das Dimere des Lithiumphenyls nicht oder langsamer reagiert. Wie W. MACK (Lit. 11) zeigen konnte, wird auch durch Komplexbildung mit LiBr die Konzentration an aktivem Lithiumphenyl herabgesetzt.

Auch bei Verwendung von bromidhaltigen Lithiumphenyllösungen nimmt die Grösse der RG-Konstante mit zunehmender Lithiumphenyl-Konzentration ab, wie es der Vergleich der Werte in Tab. 4 lehrt.

Tab. 4 Reaktion von Fluorbenzol mit bromidhaltigem Lithiumphenyl in Äther bei 20°

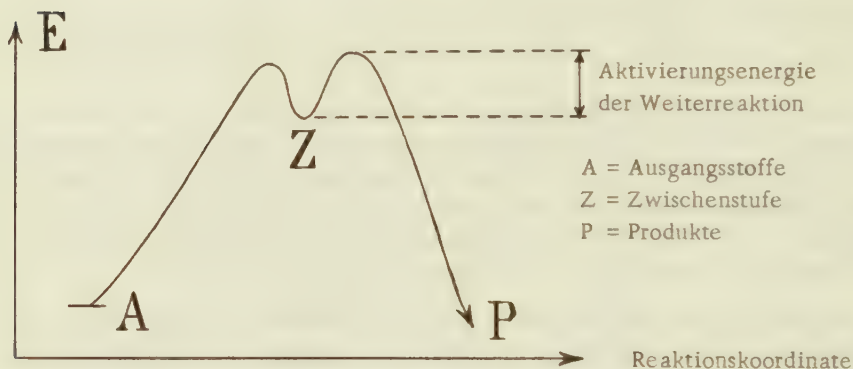
Konzentrationen in Mol Ltr.		$10^5 \cdot k_2$
C_6H_5-F	C_6H_5-Li	($Mol^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot Ltr.$)
0.175	0.350	11.9
0.226	0.452	11.0
0.130	0.518	7.52
0.138	0.552	4.93

Um die verschiedenen Fluoraromaten miteinander vergleich zu können (Tab. 2), erwies es sich als unbedingt nötig, Standardbedingungen einzuhalten. Bei den Versuchen der Tab. 2 war die Konzentration der Fluoraromaten in Äther jeweils 0.08m, die des Lithiumphenyls stets 0.32m.

III. Konkurrenzreaktionen um Arine

A. Das Arin als Zwischenstufe

Eine Zwischenstufe gibt sich als "Delle" im Energieprofil einer Reaktion zu erkennen. Es ist eine gewisse Aktivierungsenergie nötig, um die Zwischenstufe in das Endprodukt zu überführen.



Von der Höhe dieses neuen Aktivierungsberges hängt es ab, ob die Zwischenstufe mit physikalischen Methoden charakterisiert oder ob sie gar in Substanz isoliert werden kann. Die sehr rasche Weiterreaktion der Arine mit den metallorganischen Verbindungen, durch die sie freigesetzt werden, schliesst einen solchen Nachweis aus.

Eine andere, nicht minder sichere, Nachweismöglichkeit für Zwischenstufen beruht auf deren Fähigkeit, unter verschiedenen sich anbietenden Partnern für die Weiterreaktion frei auszuwählen. Besonders eindrucksvoll ist die Bestätigung dann, wenn zur Zwischenstufen-Freisetzung selbst nicht befähigte Stoffe sich an diese addieren können. So interpretiert man heute die Bildung des Diphenylamins aus Chlorbenzol, Kaliumamid und Kaliumanilid in flüssigem Ammoniak (Lit. 13) mit einer Freisetzung des Benz-*ins* durch KNH_2 und nachfolgender Addition von Kaliumanilid. Die oben erwähnte Reaktion von Benz-*in* mit Dienen nach G. WITTIG bietet ein weiteres Beispiel. W. MACK (Lit. 11) konnte an durch Lithiumpiperidid aus Halogenaromaten freigesetzte Arine Lithiumthiophenolat und Lithium-N-methylanilid anlagern. Diese Verbindungen sind nicht in der Lage, selbst Arine aus Halogenaromaten freizusetzen.

Dass die Zwischenstufe halogenfrei sein muss, zeigt die Unabhängigkeit des Isomerenverhältnisses bei der Reaktion der p-Halogen-toluole und Halogen-

naphthaline mit Lithiumpiperidid (Lit. 5) von der Natur des Halogens.

Die "katalytische Phenylierung" (Lit. 7) beruht auf der Fähigkeit des Lithium-piperidids, rascher als Lithiumphenyl aus Chloraromaten Arine zu erzeugen (Lit. 14); dagegen ist Lithiumphenyl bei der Addition an diese Arine erfolgreicher (Lit. 11). Da sich aus Piperidin in Gegenwart von Lithiumphenyl sofort wieder Lithiumpiperidid bildet, kann man hier von Hauptvalenzkatalyse sprechen.

B. Struktur der Arine

Umlagerungen bei nucleophilen Substitutionen sind stets auf o-Positionen beschränkt. Alle Bemühungen im hiesigen Institut, andere als 1,2- Eliminierungen zu erreichen, schlugen fehl. Das weist darauf hin, dass die beiden Extraelektronen des Arins eine - wenn auch schwache - Bindung eingehen, deren Energie für die Bildung der Zwischenstufe unbedingt nötig zu sein scheint.

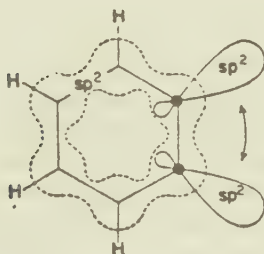


Abb. 1

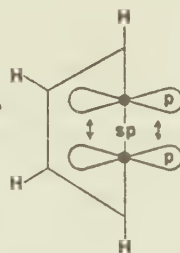


Abb. 2

In Abb. 1 besetzen die Extraelektronen sp^2 -orbitals in der Kernebene mit schwach bindender Wechselwirkung, da beide einen Winkel von 60° zueinander einschliessen. Die aromatische Mesomerie des Kernes bleibt erhalten. In Abb. 2 gehen die Extraelektronen eine mehr oder weniger normale π -Bindung ein, wobei allerdings eine hohe Ringspannung und Störung der aromatischen Mesomerie in Kauf genommen werden muss. Die stereochemischen Einwände gegen die Eingliederung einer Dreifachbindung in den Benzolkern haben an Schärfe verloren, seit C.K. INGOLD und G.W. KING (Lit. 16) zeigten, dass der cis-gewinkelte erste spektrale Anregungszustand des Acetylens in Bindungslängen, Bindungswinkeln und Kraftkonstanten "einem Drittel des Benzolkerns" entspricht. Der wirkliche elektronische Zustand dürfte zwischen beiden formulierten Extremen, aber näher bei Abb. 1, liegen.

C. Die Selektivität verschiedener Arine

Die schwache Bindung der Extraelektronen der Arine sollte bei zunehmender Abstandsverkürzung der betreffenden CC-Bindung von der stärkeren Überlappung der Orbitale (Abb. 1) profitieren. Die Bindungsabstände gemäss Tabelle 5 lassen eine wachsende Stabilität von Naphthin-(2.3), Benz-in, Naphthin-(1.2) zu Phenanthren-(9.10) erwarten.

Tab. 5 Bindungsabstände verschiedener Aromaten in (Lit. 15)

Benzol		1.39
Naphthalin	1.2	1.364
"	2.3	1.40
Phenanthren	9.10	1.352

Quantitative Konkurrenzversuche bieten ein sicheres Mittel, die Auswahl-fähigkeit von Zwischenstufen, in diesem Fall der Arine, zu bestimmen.

Die Auswahlfähigkeit oder Selektivität bietet ein vergleichendes Mass für die "Stabilität" einer Zwischenstufe, wobei die Tiefe des Energietopfes im Ener-gieprofil die Stabilität bestimmt. Eine sehr "heisse" Zwischenstufe ist durch nied-rige Aktivierungsenergien ihrer Reaktionen ausgezeichnet; sie entfaltet geringe Selektivität und tritt im Extremfall statistisch mit den möglichen Reaktions-partnern zusammen. Je höher die Aktivierungsschwellen, umso mehr nimmt als Folge der Maxwell'schen Energieverteilung die Auswahlfähigkeit der Zwischen-stufe zu.

Quantitative Konkurrenzversuche um Arine bilden den Hauptteil der vorlie-genden Arbeit. Für die Konkurrenz von Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid um das Arin gilt bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{d(\text{Ar-C}_6\text{H}_5)}{dt} = k(\text{Arin})(\text{LiC}_6\text{H}_5) \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10})}{dt} = k'(\text{Arin})(\text{LiNC}_5\text{H}_{10}) \quad (2)$$

Nach Dividieren:

$$\frac{d(\text{Ar-C}_6\text{H}_5)}{d(\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10})} = \frac{k(\text{LiC}_6\text{H}_5)}{k'(\text{LiNC}_5\text{H}_{10})} \quad (3)$$

Bei grossem Überschuss der Lithiumbasen kann man von den Differentialen zu den Differenzen bzw. Gesamtausbeuten übergehen und die Konkurrenzkonstante

folgendermassen definieren:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{(\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{LiNC}_5\text{H}_{10})}{(\text{Ar}-\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{LiC}_6\text{H}_5)} \quad (4)$$

Zu einer besseren Näherung gelangt man, wenn man statt der Anfangskonzentrationen diejenigen nach 50% Umsatz einsetzt und berücksichtigt, dass schliesslich die gesamte Freisetzung des Arins auf Kosten des Lithiumphenyls erfolgt (Piperidin wird durch Lithiumphenyl sofort wieder in Lithiumpiperidid übergeführt):

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{(\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_5)(2\text{LiNC}_5\text{H}_{10} - \text{Ar}-\text{NC}_5\text{H}_{10})}{(\text{Ar}-\text{NC}_5\text{H}_{10})(2\text{LiC}_6\text{H}_5 - \text{Ar}-\text{Hal} - \text{ArC}_6\text{H}_5)} \quad (5)$$

Das Ausbeuteverhältnis sollte demnach eine lineare Funktion des Verhältnisses der Lithiumbasen sein, wobei die Steigung der Geraden dem Quotienten der beiden RG-Konstanten der Addition entspricht.

Die Konkurrenzversuche mit den Basen Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid wurden folgendermassen durchgeführt:

Durch Zugabe definierter Mengen Piperidin zu ätherischen Lithiumphenyllösungen mit acidimetrisch bestimmtem Gehalt wurden Lösungen mit bekannten Konzentrationen an Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid erhalten. Entsprechender Ätherzusatz brachte die Gesamtkonzentration der Lithiumbasen auf die gewünschte Stärke von jeweils 0,5m. In die siedende Lösung wurde die zu untersuchende Halogenverbindung, in wenig Äther gelöst, eingetragen. Nach mehrstündiger bis mehrtägiger Reaktionszeit wurde hydrolysiert und in neutrale und basische Anteile getrennt. Die entstandenen Phenyl- und Piperidino-Aromaten wurden destilliert und durch IR-Analyse quantitativ bestimmt.

Soweit nicht anders angegeben, wurde stets aus Quecksilberdiphenyl und Lithium bereitetes, d.h. von Halogen-Ionen freies Lithiumphenyl (Lit. 11) verwendet, was notwendig den erforderlichen Arbeitsaufwand steigerte. Die zur Inaktivierung der Lithiumbase führende Komplexbildung mit Lithiumhalogenid (s. Kap. II) wurde so vermieden. Um der Autokomplexbildung der Lithiumbasen Rechnung zu tragen und um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, wurden standardisierte Konzentrationsverhältnisse eingehalten.

1) 1-Methyl-naphthin-(2.3)

2-Halogen-naphthaline reagieren mit Lithiumbasen bevorzugt über Naphthin-(1.2) ab (Lit. 5). Der alleinige Ablauf der Reaktion über Naphthin-(2.3) lässt sich nur erzwingen, wenn ein in 1-Position blockiertes 2-Halogen-naphthalin in

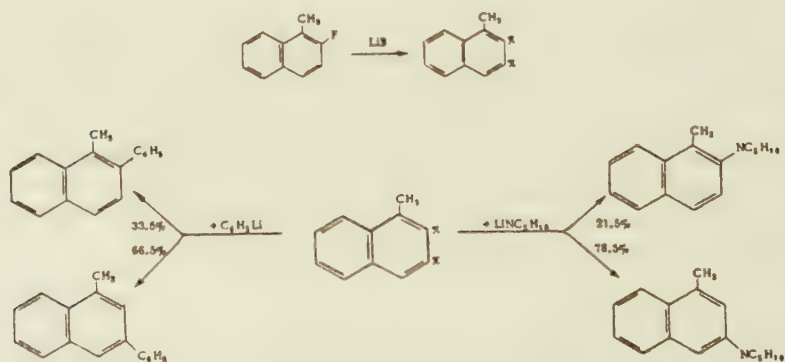
den Konkurrenzversuch eingesetzt wird. Eine Methylgruppe in 1-Stellung gewährleistet die ausschliessliche 3-Metallierung. 1-Methyl-2-fluor-naphthalin wurde als Arin-Generator gewählt, weil es - in Abwesenheit von freiem Piperidin - schneller als die entsprechende Chlor-Verbindung mit Lithiumpiperidid reagiert. Bei Brom- bzw. Jod-Aromaten muss in Gegenwart von Lithiumphenyl mit einer empfindlichen Störung durch den Halogen-Metall-Austausch gerechnet werden. Die genannte Fluorverbindung wurde aus dem bekannten 1-Methyl-2-amino-naphthalin mittels Schiemann-Reaktion bereitet. Tab. 6 gibt über eingesetzte Mengen Ausgangsverbindung, über das Verhältnis der Lithiumbasen und über das der Reaktionsprodukte Bescheid.

Tab. 6 Umsetzungen von 1-Methyl-2-fluor-naphthalin mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC_6H_5	mMol $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$	mMol $\text{Ar-C}_6\text{H}_5$	mMol $\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10}$	K
1	10	57	93	6.02	1.57	7.17
2	10	85	65	7.45	0.97	6.49

Nach Gleichung (5) errechnet sich für die Konkurrenzkonstante ein Mittelwert von 6,8.

Im Vergleich mit 2,3-Naphthin bringt dessen 1-Methyl-Abkömmling die Komplikation mit sich, dass jede der beiden Lithiumbasen 2 strukturisomere Addukte liefert.



Die Additionsverhältnisse der Lithiumbasen wurden zunächst in getrennten Versuchen mit Phenyllithium bzw. Lithiumpiperidid mittels quantitativer IR-Analyse bestimmt. Die bei den beiden Konkurrenzversuchen beobachteten Isomerenverhältnisse stimmten innerhalb eines Prozents überein.

2) 3-Methyl-benz-in

Ein Vergleich des unter 1) untersuchten Arins kann nur mit dem in gleicher Weise methylsubstituierten Benz-in erfolgen, um den Einfluss des Alkylrestes auf die Bindungsverhältnisse der Arine zu berücksichtigen. Zur Erzeugung des 3-Methyl-benz-ins wurde isomerenfreies o-Fluor-toluol eingesetzt. Die mit den in Tab. 7 angegebenen Werten nach Gleichung (5) ermittelten Konstanten lauten $K = 8.03$ und $K = 7.53$, mit 7.8 als Mittelwert.

Tab. 7 Konkurrenzversuche bei o-Fluor-toluol mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in siedendem Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC_5H_6	mMol $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$	mMol $\text{Ar-C}_6\text{H}_5$	mMol $\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10}$
3	10	57	93	7.44	1.77
4	10	85	65	8.82	1.00

Auch bei diesen Versuchen wurden die erwarteten Isomeren durch IR-Analyse nachgewiesen und mengenmässig bestimmt. Die Produkte $\text{Ar-C}_6\text{H}_5$ und $\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10}$ bestehen aus

32 bzw. 30% 2-Methyl-biphenyl

68 bzw. 70% 3-Methyl-biphenyl

und

28 bzw. 29% 2-Piperidino-toluol

72 bzw. 71% 3-Piperidino-toluol.

W. MACK (Lit. 11) ermittelte für Benz-in und 1.2-Naphthin bei gleichem Basenpaar die Konkurrenzkonstanten 4.4 und 5.8. Beim Vergleich von 3-Methyl-benz-in mit 1-Methyl-naphthin-(2,3) hat sich das Selektivitätsverhältnis, wenn auch nur ein klein wenig, umgedreht. Der Effekt liegt also in der erwarteten Richtung.

3) Phenanthrin-(9,10)

Die Verwendung von 9-Fluor- oder 9-Chlor-phenanthren im Konkurrenzversuch führt in eindeutiger Weise über Phenanthrin-(9,10) zu 9-Phenyl- und 9-Piperidino-phenanthren. Tab. 8 unterrichtet über die Mengenverhältnisse und Produktanalysen.

Tab. 8 Konkurrenzversuche bei 9-Halogen-phenanthren mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in Äther

Vers. Nr.	Halogen- verbindung	mMol Hal.-Verb.	mMol LiC_6H_5	mMol $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$	mMol $\text{Ar-C}_6\text{H}_5$	mMol $\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10}$
5	9-Fluor-phenanthren	10	100	100	5.40	0.54
6	"	10	150	50	6.73	0.26
7	9-Chlor-phenanthren	9.2	40	160	2.33	1.22
8	"	9.2	70	130	5.13	0.99
9	"	10	71.5	114	6.04	0.83
10	"	15	102.5	105	11.0	1.00
11	"	15	130.5	100	11.0	0.75

Bei den Versuchen Nr. 5-7 enthielt die Reaktionslösung eine den Lithiumbasen äquivalente Menge LiBr.

An Phenanthrin-(9,10) wurde die Gültigkeit der Gleichung (5) geprüft. Wie Abb. 3 und 4 zeigen, gehen die durch die Messpunkte bestimmten Geraden tatsächlich durch den Koordinatenschnittpunkt, wie es Gleichung (5) erfordert.

Das sich aus der Steigung der Geraden ergebende Verhältnis der spezifischen Additions geschwindigkeiten von Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid an Phenanthrin-(9,10) beträgt demnach 12.8 bei Verwendung von bromidfreiem, 9.35 bei Verwendung von bromidhaltigem Lithiumphenyl. Der Grund für die Abweichung dürfte in einer zur Desaktivierung führenden Komplexbildung des LiBr mit den Lithiumbasen liegen, die bei Lithiumphenyl stärker ausgeprägt ist.

W. MACK (Lit. 11) ermittelte die Konstanten für Benz-in zu 4.4 und für Naphthin-(1,2) zu 5.8 bei gleichem Konkurrenzsystem Lithiumphenyl/Lithiumpiperidid. Wie lassen sich diese Werte mit den unter 1-3 gefundenen ordnen. Die Erwartung, dass die Auswahl fähigkeit und damit die Stabilität der Arine mit einer Verkürzung des betreffenden CC-Abstandes zunimmt, wurde durch das Experiment bestätigt. Von Benz-in mit der Konstante 4.4 über Naphthin-(1,2) mit 5.8 zu Phenanthrin-(9,10) ist eine deutliche Zunahme der Selektivität zu

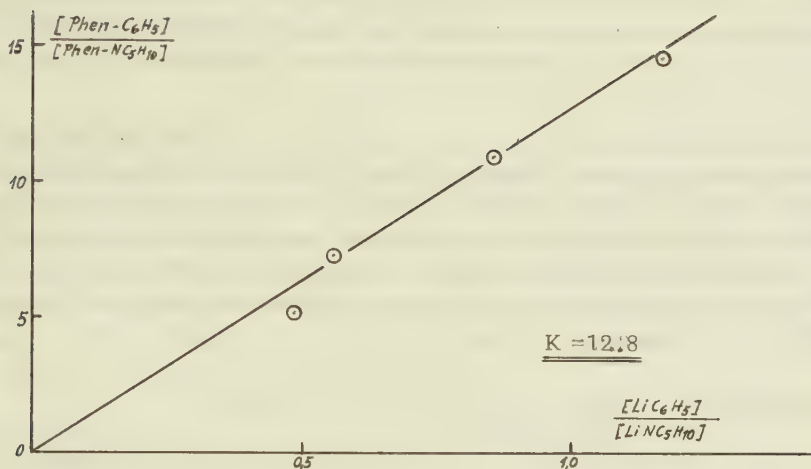


Abb. 3 Konkurrenz von Phenyllithium und Lithiumpiperidid um 9.10-Phenanthrin in siedendem Äther. Arin-Generator; 9-Chlor-phenanthren, Verwendung von bromidfreiem Lithiumphenyl

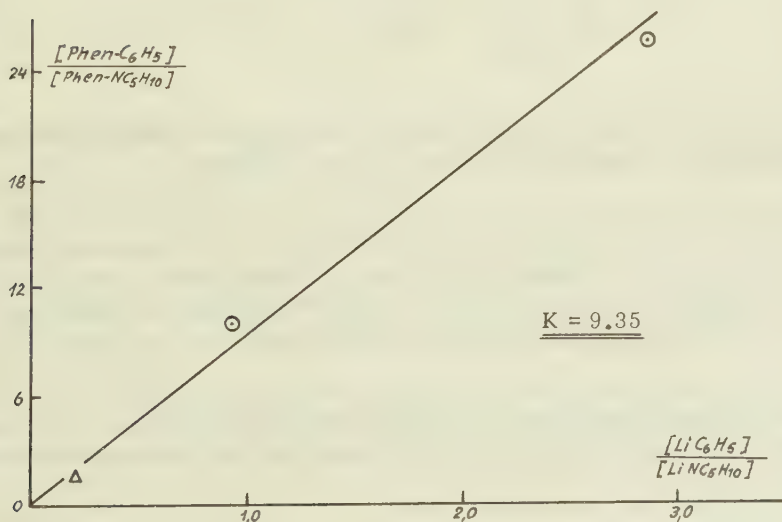


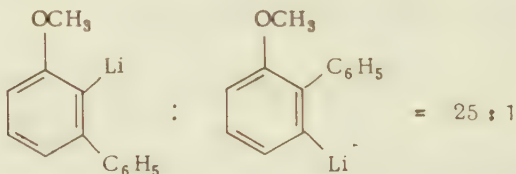
Abb. 4 Konkurrenz von Phenyllithium und Lithiumpiperidid um 9.10-Phenanthrin in siedendem Äther. Arin-Generator; O = 9-Fluor-phenanthren; Δ = 9-Chlor-phenanthren. Verwendung von bromidhaltigem Lithiumphenyl

erkennen. Wie der Vergleich von 1-Methyl-naphthin-(2,3) mit der Konkurrenzkonstante 6,8 und 3-Methyl-benz-in mit 7,8 lehrt, ist das zweite mögliche Naphthin eine "heissere" Zwischenstufe als Benz-in. Der Einfluss der Methylgruppe wird unter III D diskutiert.

Obwohl Lithiumpiperidid viel rascher als Lithiumphenyl mit Halogenphenanthren reagiert, ist es diesem bei der Addition stark unterlegen. Diese Diskrepanz zwischen Brutto-RG und Produktbildung ist ein eindeutiges Kennzeichen für das Auftreten einer Zwischenstufe. Unsere Vorstellungen, dass die mehr oder weniger schwache Bindung der Extraelektronen für das Energieniveau des Arins von ausschlaggebender Bedeutung ist, haben durch obige Resultate eine starke Stütze gefunden.

D. Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität der Arine

Bei der Umsetzung des o-Fluor-anisols mit Lithiumphenyl in Äther fanden R. HUISGEN und H. RIST (Lit. 4), dass bei der Addition von Lithiumphenyl an 3-Methoxy-benz-in die Phenylgruppe bevorzugt in 1-Stellung addiert wird:



Es erhebt sich die Frage, ob dafür eine Begünstigung in 1-Stellung oder eine Verlangsamung der Addition in 2-Position verantwortlich ist.

Im ersteren Fall sollte 3-Methoxy-benz-in eine "heissere" Zwischenstufe sein als Benz-in, da der Übergangszustand der Basenaddition energetisch gesenkt erscheint. Eine stabilisierende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der Methoxylgruppe mit dem Extraorbital in Position 2 sollte dagegen das Energieniveau der Zwischenstufe vermindern und damit die Selektivität erhöhen.

Aus Vergleichsgründen wählte ich wieder Phenyllithium und Lithiumpiperidid unter weitgehend standardisierten Bedingungen als Konkurrenzpartner. Von einem doppelseitig methoxyl-flankierten Benz-in konnte man sich zusätzliche Informationen erhoffen.

In 3-Dimethylamino-benz-in sollte der Einfluss eines noch stärker elektronenliefernden Substituenten studiert werden. Die Trifluormethylgruppe als Nachbarsubstituent wirkt induktiv elektronenanziehend. Die einzige die Elektronendichte im Benzolkern erhöhende Gruppe ohne koordinationsfähige freie Elektronenpaare

liegt im Methylrest vor. Wie weit sterische Faktoren die Weiterreaktion des Arins beeinflussen, sollte an 3,6-Di-tert.-butyl-benz-in untersucht werden. Der Einfluss solcher Gruppen war kaum theoretisch vorauszusagen.

1) 3-Methoxy-benz-in

Die Verwendung von o-Fluor-anisol garantiert den alleinigen Ablauf der Reaktion über das 3-Methoxy-benz-in. Eine Metallierung in Nachbarschaft zur Methoxygruppe würde nicht zu einem Arin führen, aber einen Teil des Halogenids der Umsetzung entziehen. Als Produkte wurden 3-Phenyl- und 3-Piperidino-anisol erhalten (Tab. 9). Der geringe Anteil an 2-Phenyl-anisol wurde vernachlässigt. Bei der Anlagerung des Lithiumpiperidids an 3-Methoxy-benz-in wurde gar kein 2-Piperidino-anisol beobachtet (Lit. 53).

Tab. 9 Konkurrenzversuche bei o-Fluor-anisol mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀	K
12	10	61	100	4.17	2.11	3.62
13	10	60	75	4.29	1.96	3.06
14	10	68	67	4.85	1.65	3.21
15	8	70	54	3.90	1.25	2.56

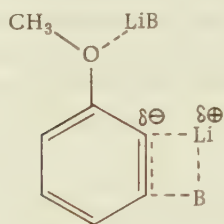
Für die Konkurrenzkonstante errechnet sich ein Mittelwert von 3.1, der deutlich unter dem von Benz-in mit 4.4 liegt. Die Methoxylfunktion vermindert also die Selektivität des Benz-ins noch etwas.

Diese Aussage bedeutet nur, dass die Aktivierungsenergien der Addition an Methoxy-benz-in etwas kleiner sind als bei Benz-in. Ob die Energieniveaus der Zwischenstufen verschieden sind, etwa die Bildung des Methoxy-benz-ins aus seinem Generator noch stärker endotherm ist als die des Benz-ins, lässt sich nicht entscheiden.

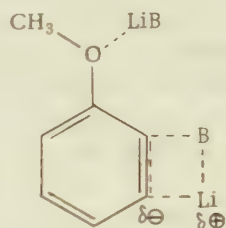
Wir wollen die Übergangszustände der beiden möglichen Basenadditionen an 3-Methoxy-benz-in betrachten. Die Methoxylgruppe kann mit ihrem elektronenanziehenden induktiven Effekt teilweise die im Übergangszustand A auftretende δ^- -Ladung übernehmen. Da nur A, nicht aber B, von dieser Möglichkeit der Ladungsverteilung profitiert, reagiert Phenyllithium bevorzugt, das Lithiumpiperidid ausschliesslich im Sinne von A. Es ist sehr wohl möglich, dass eine Koordination der Lithiumbasen am Methoxylsauerstoff, wie in den Formelbildern gezeigt, den induktiven Effekt erhöht. Mit der positiven Formalladung

wächst nämlich die Elektronegativität des Sauerstoffs im Sinne von PAULING, d.h. sein Vermögen, innerhalb des Molekularverbandes Elektronen anzuziehen.

Die Energiesenkung des Übergangszustandes der LiB-Addition an 3-Methoxybenz-in und die dabei auftretende Orientierung sowie die leichte Metallierung des Anisols mit Phenyllithium gehen offensichtlich auf ein und dieselbe Ursache zurück, den induktiven Effekt des Methoxylsauerstoffs.



A



B

Die für die Übergangszustände postulierte Ladungsverteilung bedarf kurzer Erklärung. Als elektronenarme Zwischenstufe ist das Arin ein elektrophiles Agens. Bei der Addition der Lithiumbasen - sie gehören zu den stärksten Nucleophilen, die man kennt - dürfte daher im Übergangszustand der Vierzentrenanlagerung die Schliessung der B-Kohlenstoff-Bindung weiter fortgeschritten sein als die der Lithium-Kohlenstoff-Bindung. Das Auftreten der angegebenen Partialladungen ist die Folge.

Die Methoxylgruppe vermindert das Energieniveau des Übergangszustandes A relativ zu den Verhältnissen beim Benz-in. Die Delle im Energieprofil der Reaktion über Arine ist für 3-Methoxybenz-in weniger tief als für Benz-in selbst, womit die geringere Selektivität des ersten Teilchens begründet ist.

2) 3,6-Dimethoxybenz-in

Dieses Arin wurde aus 1,4-Dimethoxy-2-chlor-benzol freigesetzt. Tab. 10 gibt über die Mengenverhältnisse Bescheid.

Tab. 10 Konkurrenzversuche am 1,4-Dimethoxy-2-chlor-benzol mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in siedendem Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀
16	10	61	100	5.33	3.76
17	10	90	71	5.54	2.94

Aus dem Verhältnis von 2-Phenyl und 2-Piperidino-1,4-di-methoxy-benzol und dem Verhältnis der Lithiumbasen wurden nach Gleichung (5) die Konkurrenzkonstanten zu 2,61 bzw. 1,55 erhalten. Wenn auch die Übereinstimmung reichlich schlecht ist, so zeigt doch der Mittelwert von 2,1 klar, dass die Einführung einer zweiten Methoxygruppe in das Benz-in dessen Reaktionsfähigkeit weitererhöht. Eine stabilisierende Wechselwirkung der Orbitals der Extrabindung des Arins mit denen des Substituenten lässt sich mit diesem Resultat ausschliessen.

Eine der möglichen Ursachen für die geringe Übereinstimmung der Konkurrenzkonstanten beider Versuche liegt in der bevorzugten Koordination einer der beiden Lithiumbasen am Äthersauerstoff. Da die Verbindung 2 Methoxyle enthält, vermag sie 20 mMol Lithiumbase der Konkurrenz zu entziehen, was die Berechnung beeinflusst. Bei den Versuchen 12-19 sinken die Konkurrenzkonstanten jeweils mit steigendem Verhältnis Phenyllithium : Lithiumpiperidid.

3) 3-Dimethylamino-benz-in

Analog den Überlegungen unter 1) wurde für die Erzeugung des 3-Dimethyl-amino-benz-ins o-Fluor-N,N-dimethylanilin gewählt. Als Produkte im Konkurrenzversuch mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid wurden 3-Phenyl- und 3-Piperidino-dimethylanilin erhalten. Die eindeutige Addition des Lithiumpiperidids von 3-Dimethylamino-benz-in wurde schon von K.HERBIG (Lit. 53) konstatiert. 2-Phenyl-dimethylanilin konnte im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes nicht nachgewiesen werden.

Die Aufarbeitung änderte sich im Vergleich zu den vorausgehenden Versuchen insofern, als hier alle Reaktionsprodukte basisch sind. Die IR-Vermessung wurde daher im Gemisch von Phenyl- und Piperidino-dimethylanilin durchgeführt.

Tab. 11 Konkurrenzversuche bei o-Fluor-dimethylanilin mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀
18	10	57	93	4,87	2,98
19	10	84	66	5,68	2,20

Die Konkurrenzkonstante $K = 2,6$ (aus den Einzelwerten $K_1 = 3,01$ und $K_2 = 2,21$) lassen das 3-Dimethylamino-benz-in als "heisseres" Teilchen im Vergleich mit Benz-in erkennen.

Bei der Dimethylaminogruppe ist der elektronenliefernde mesomere Effekt viel grösser als der induktive elektronenanziehende. Die mit dem Benzolkern koplanare Dimethylaminogruppe besitzt das einsame Elektronenpaar im p_z -Orbital, gekoppelt mit der π -Wolke des Kerns. Ein Einfluss des mesomeren Effekts auf die Extraorbitale des Arins in der Kernebene ist nicht vorauszusehen. Der induktive Effekt des $-N(CH_3)_2$ wirkt gleichartig wie der der Methoxygruppe.

4) 3-Trifluormethyl-benz-in

Die elektronenanziehenden Substituenten verfügen meist über π -Bindungssysteme, die leicht metallorganische Verbindungen addieren. Als geeignete Gruppe, die gegen Lithiumbasen stabil ist, bot sich der Trifluormethylrest an. Die Konkurrenzversuche wurden mit 3-Chlor-benztrifluorid als Arinquelle durchgeführt. Nur in 2-Stellung addieren sich der stark acidifizierende Einfluss der CF_3 -Gruppe und der des Halogens, so dass man einzig mit 3-Trifluormethyl-benz-in zu rechnen hatte. Basischer und Neutralteil wurden getrennt und IR-spektroskopisch analysiert. In Übereinstimmung mit dem Versuch von K. HERBIG zur Addition von Lithiumpiperidid an 3-Trifluormethyl-benz-in wurden als Reaktionsprodukte nur 3-Phenyl- und 3-Piperidino-benztrifluorid gefasst. Die unter Zugrundelegung der in Tab. 12 angegebenen Daten nach Gleichung (5) berechneten Konkurrenzkonstanten waren $K_1 = 3.94$ und $K_2 = 3.48$, im Mittel $K = 3.7$.

Tab. 12 Konkurrenzversuche bei m-Chlor-benztrifluorid mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC_6H_5	mMol $LiNC_5H_{10}$	mMol $Ar-C_6H_5$	mMol $Ar-NC_5H_{10}$
20	10	57	93	2.63	1.24
21	10	85	65	4.65	1.10

Dieses Arin entspricht so im Auswahlvermögen und damit im Stabilitätsgrad vollkommen den vorher erwähnten substituierten Benz-inen. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den Überlegungen unter 1). Der von der Benzol-substitution mit additivem Mechanismus her geläufige Unterschied zwischen Substituenten I. und II.Ordnung wird hier also gegenstandslos.

5) 3-Methyl-benz-in

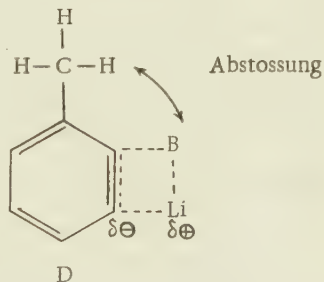
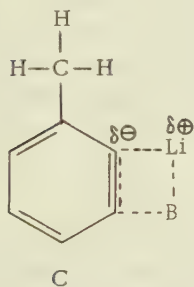
Die Methylgruppe entfaltet einen mässig starken elektronenliefernden Effekt durch Induktion und Hyperkonjugation. Mit der Einführung dieser Gruppe tritt

jedoch eine neue Schwierigkeit auf: die Metallierungsgeschwindigkeit, d.h. also auch die Gesamt-RG, ist wegen der verminderten Acidität des kernständigen Wasserstoffs stark herabgesetzt. So wurde bei dem Versuch einer katalytischen Phenylierung von Chlor-p-xylol in Äther aus der Reaktionsmischung nach 21stdg. Kochzeit und 29stdg. Stehen bei Raumtemperatur neben 46% an unverändertem Ausgangsmaterial nur 26% d.Th. an 2.5-Dimethyl-biphenyl erhalten.

Das für die Erzeugung von 3-Methyl-benz-in eingesetzte o-Fluor-toluol wurde deshalb 4 Tage mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in siedendem Äther rückflussgekocht. Die Ergebnisse wurden bereits in Kap. III C berichtet. Die Konkurrenzkonstanten $K_1 = 8.03$ und $K_2 = 7.53$ ergaben $K = 7.8$ als Mittelwert. Beide Lithiumbasen addierten sich in merklichem Ausmass in der zum o-Isomeren führenden Richtung. o- und m-Methyl-biphenyl bildeten sich im Verhältnis von 32:68 bzw. 30:70, o- und m-Piperidino-toluol im Verhältnis 28:72 bzw. 29:71.

Erstmalig wurde hier durch einen Substituenten die Selektivität des Benz-ins erhöht. Wie lässt sich die grössere Stabilität von 3-Methyl-benz-in erklären?

Induktiver Effekt und Hyperkonjugation erhöhen die Elektronendichte im Benzolkern. Die Aktivierungsenergie für die Addition eines nucleophilen Teilchens wird grösser, die Selektivität wächst. Die Richtung der Addition wird bei Betrachtung der Übergangszustände C und D verständlich.



Bei C tritt eine $\delta\ominus$ -Ladung in o-Position zum Substituenten auf; dieser Zustand sollte energetisch ungünstig sein, denn gerade in o-Stellung wirkt sich der induktiv elektronenspendende Effekt und die Hyperkonjugation der Methylgruppe am stärksten aus. In D ist eine störende Überschneidung der Wirkungssphären von Methylgruppe und Base wahrscheinlich. Aus dem Zusammenwirken von elektronischen und sterischen Faktoren könnte das gefundene Isomerenverhältnis resultieren. Unter der Voraussetzung gleichen Raumanpruchs von Phenyllithium und Lithiumpiperidid bei der Addition in 2-Stellung hätte man für den Eintritt in 2 eine höhere Selektivität erwarten sollen als für den in 3-Position. Tatsächlich sind aber die Isomerenverhältnisse bei der Anlagerung der beiden Lithium-

Fasen nahezu gleich. Beim 1-Methyl-naphthin-(2.3) tritt dagegen eine Abweichung im erwarteten Sinne auf.

6) 3,6-Di-methyl-benz-in

Dieses aus Fluor-p-xylyl im Konkurrenzsystem Lithiumphenyl/Lithiumpiperidid in fünfzügiger Reaktion freigesetzte Arin brachte ein überraschendes Ergebnis. Die nach den Daten von Tab. 13 gemäss Gleichung (5) berechneten Konkurrenzkonstanten betragen 22,6 und 20,2, im Mittel also 21,4.

Tab. 13 Konkurrenzversuche bei Fluor-p-xylyl mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀
22	10	57	93	8.90	0.77
23	10	85	65	9.59	0.41

Im 3,6-Dimethyl-benz-in liegt damit das bisher selektivste Arin überhaupt vor. Es übertrifft sogar das Phenanthrin-(9,10) ($K = 12.8$). Die schon von Benz-in zu 3-Methyl-benz-in deutlich erkennbare Stabilitätszunahme erfährt mit der Einführung der zweiten zur Arinbindung benachbarten Methylgruppe eine weitere Steigerung. Im Übergangszustand für die Addition der Lithiumbase an das symmetrische Arin ist die Addition in jeder Position stensisch und elektronisch gleichermassen benachteiligt.

7) 3,6-Di-tert.-butyl-benz-in

Es wurde versucht, dieses Arin aus 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol zu erzeugen. Einen Hinweis auf die extrem langsame Reaktion dieser Verbindung gab die Tatsache, dass im Konkurrenzversuch nach 46stündigem Kochen und 98stdg. Stehen bei Raumtemperatur in Äther nur 13% d.Th. an Chlorid-Ionen gefunden wurden. Ein Konkurrenzversuch, bei dem 16 Tage gekocht wurde, ergab nur 18% Gesamtausbeute (Tab. 14). Die Konkurrenzkonstante von 5.5 ist sicherlich mit grösseren Fehlern behaftet und soll deshalb nicht weiter diskutiert werden.

Tab. 14 Konkurrenzversuch bei 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀
24	10	57	93	1.32	0.43

E. Methylsubstituierte Chlor-Aromaten als Arin-Generatoren

Die Untersuchung der im folgenden beschriebenen Gruppe von Verbindungen lieferte Ergebnisse, die eine gesonderte Diskussion rechtfertigen. Die Versuche wurden wie bei den entsprechenden Arylfluoriden durchgeführt.

1) o-Chlor-toluol

Aus den in Tab. 15 angeführten Daten ergibt sich eine Konkurrenzkonstante von 5,2.

Die Produkte setzten sich zusammen aus

36% bzw. 41% 2-Methyl-biphenyl

64% bzw. 59% 3-Methyl-biphenyl

und

36% bzw. 46% o-Piperidino-toluol

64% bzw. 54% m-Piperidino-toluol

Die Isomerenverhältnisse zeigen bei den beiden Versuchen viel geringere Übereinstimmung als bei den Versuchen mit o-Fluor-toluol.

Tab. 15 Konkurrenzversuche an o-Chlor-toluol mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid in Äther

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀	K
25	10	57	93	4.67	1.60	5.41
26	10	85	65	6.03	1.00	5.06

2) p-Chlor-xylo

Die Umsetzung dieser Verbindung mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid führte zu 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol und 1.4-Dimethyl-2-piperidino-benzol. Die Umlagerung als Test für den Eliminierungsmechanismus fällt hier wegen der symmetrischen Struktur des Arins weg.

Tab. 16 Konkurrenzversuche bei Chlor-p-xylo mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol. Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀	K
27	10	57	93	4.02	1.24	5.99
28	10	85	65	4.77	0.80	4.96

3) 1-Methyl-2-chlor-naphthalin

Die Mengenverhältnisse der Konkurrenzversuche mit diesem Naphthalinderivat sind aus Tab. 17 zu ersehen.

Tab. 17 Konkurrenzversuche bei 1-Methyl-2-chlor-naphthalin mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Ar-Hal	mMol LiC ₆ H ₅	mMol LiNC ₅ H ₁₀	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₅ H ₁₀	K
29	8	57	93	1.32	2.78	0.83
30	9	85	65	2.34	2.35	0.80

Als Konkurrenzkonstante ergibt sich 0.8.

Die in den Spalten Ar-C₆H₅ und Ar-NC₅H₁₀ angegebenen Produkte setzten sich zusammen aus:

73% bzw. 81% 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin

27% bzw. 19% 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin

und für beide Versuche gleichermassen

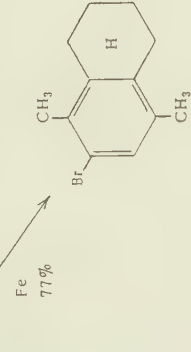
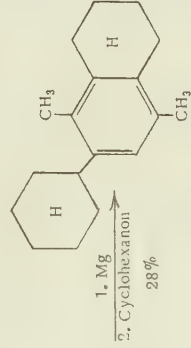
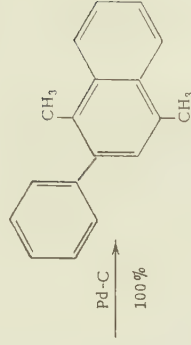
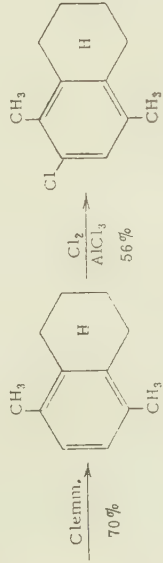
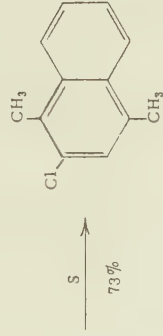
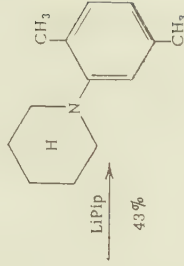
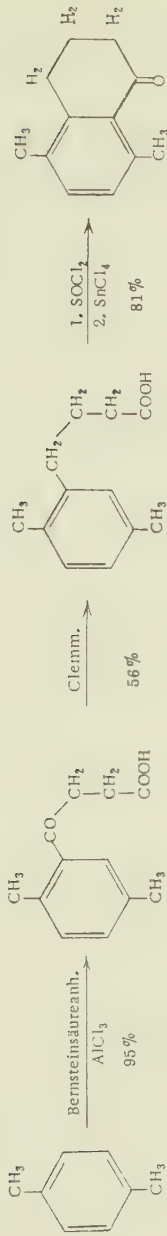
~ 90% 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

~ 10% 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin

In der Neutralfraktion wird also auch hier wieder eine ungewöhnliche Abweichung im Isomerenverhältnis beider Versuche konstatiert.

4) 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin

Die Synthese von 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin und der entsprechenden Vergleichssubstanzen war lang und muhevoll (S.22a). p-Xylol wurde mit Bernsteinsäureanhydrid nach Friedel-Crafts zu β -(p-Xyloyl)-propionsäure umgesetzt. Die Ketocarbonsäure wurde nach Clemmensen zu γ -(p-Xylyl)-buttersäure reduziert. Das Chlorid dieser Säure wurde mit Zinntetrachlorid zu 5.8-Dimethyl-tetralon-1 cyclisiert. Ahermalige Clemmensen-Reduktion führte zum entsprechenden Dimethyl-tetralin. Die Chlorierung dieser Verbindung bei tiefer Temperatur mit AlCl₃ als Katalysator, also unter Bedingungen für Kernsubstitution, gewährleistete den Eintritt des Halogens in den methylsubstituierten Ring. Für die nachfolgende Dehydrierung zu 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin erwies sich lediglich Schwefel als geeignet; Chloranil dehydrierte zu langsam, mit Palladium-Kohle trat bei 300-350° Hydrogenolyse des Chlors ein.



Zu 1.4-Dimethyl-2-piperidino-naphthalin gelangte ich durch mehrtägige Umsetzung von 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin mit Lithiumpiperidid in siedendem Äther.

Bei der Kernbromierung des Dimethyl-tetralins wurde wie bei der Chlorierung verfahren. Die Überführung des Brom-dimethyl-tetralins in die Grignardverbindung erforderte mehrstdg. Kochen in Äther; die anschliessende Umsetzung mit Cyclohexanon zu Cyclohexenyl-dimethyl-tetralin glückte nur in mässiger Ausbeute. Mit Palladium-Kohle wurde diese Verbindung zu 1.4-Dimethyl-2-phenyl-naphthalin dehydriert.

Die Reaktionen bis zum Dimethyltetralin fanden sich beschrieben. Dessen Dehydrierung zu 1.4-Dimethyl-naphthalin, das durch das kristalline Pikrat identifiziert wurde, zeigte, dass eine etwaige Wanderung der Methylgruppen bei der Friedel-Crafts-Reaktion nicht eingetreten war.

p-Xylol kann mit γ -Butyrolacton und AlCl_3 als Katalysator in 24proz. Ausbeute (auf Lacton bezogen) im "Eintopfverfahren" zu 5.8-Dimethyl-tetralon-1 umgesetzt werden.

Isomere können bei der Reaktion dieses doppelt methylsubstituierten Chlor-naphthalins mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid nicht erwartet werden. Tab. 18 gibt über die Mengenverhältnisse Auskunft.

Tab. 18 Konkurrenzversuche an 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol LiC_6H_5	mMol $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$	mMol $\text{Ar-C}_5\text{H}_5$	mMol $\text{Ar-NC}_5\text{H}_{10}$	K
31	10	57	93	1.24	2.83	0.78
32	10	85	65	1.79	1.95	0.74

Nach Gleichung (5) berechnet sich auch hier eine Konkurrenzkonstante, die kleiner ist als 1. Im Rahmen unserer Deduktionen sind Werte < 1.0 eigentlich nicht sinnvoll, da schon mit $K = 1$ der Fall der statistischen, unterschiedslosen Reaktion gegeben ist. Der Verdacht, dass es sich nur um scheinbare Konkurrenzkonstanten handelt, findet weiter unten eine Bestätigung.

Die geringe Gesamtausbeute bei den Versuchen 31 und 32 kann, wenigstens zum Teil, durch die konkurrierende Reduktion des 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalins zu 1.4-Dimethyl-naphthalin erklärt werden. Dieser Kohlenwasserstoff wurde qualitativ durch sein Pikrat nachgewiesen.

Die unter 1-3 erhaltenen Konkurrenzkonstanten unterscheiden sich deutlich von den bei Verwendung der entsprechenden Fluor-Aromaten gefundenen Werte (Tab. 19).

Tab. 19 Konkurrenzkonstanten für methylsubstituierte Fluor- bzw. Chlor-Aromaten im System: Lithiumphenyl/Lithiumpiperidid, in Äther

Ar-F	K	Ar-Cl	K
o-Fluor-toluol	7.8	o-Chlor-toluol	5.2
Fluor-p-Xylol	21.4	Chlor-p-xylol	5.5
1-Methyl-2-fluor-naphthalin	6.8	1-Methyl-2-chlor-naphthalin	0.8
		1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin	0.75

Im Falle der Chlorverbindungen ist eine Zunahme des Anteils an Piperidino-produkt zu beobachten. Die Konkurrenzkonstanten nehmen dementsprechend niedrigere Werte an. Soweit die Reaktion zu Isomeren führen konnte, wurde eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu Gunsten des stellungsgleichen Substitutionsproduktes festgestellt. Bei den Versuchen mit 1-Methyl-2-chlor-naphthalin trat sogar die Substitution ohne Positionswechsel stark in den Vordergrund. Die Verschiebung ist bei den Piperidinoderivaten noch stärker ausgeprägt als bei den Phenylabkömmlingen.

Tab. 20 Prozentuale Isomerenverhältnisse bei methylsubstituierten Fluor- bzw. Chlor-Aromaten bei der Umsetzung mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Ar-Hal	Ar-C ₆ H ₅ 1.2- : 1.3-	Ar-NC ₅ H ₁₀ 1.2- : 1.3-
o-Fluor-toluol	32 : 68	28 : 72
"	30 : 70	29 : 71
o-Chlor-toluol	36 : 64	36 : 64
"	41 : 59	46 : 54
1-Methyl-2-fluor-naphthalin	34 : 66	21 : 79
	33 : 67	22 : 78
1-Methyl-2-chlor-naphthalin	73 : 27	~ 90 : 10
	81 : 19	~ 90 : 10

Dass Chlor- und Fluor-benzol (Lit. 11) bzw. 9-Chlor- und 9-Fluor-phenanthren (S. 12) jeweils identische Konkurrenzkonstanten lieferten, wurde als Beweis dafür gewertet, dass die auswahlfähige Zwischenstufe halogenfrei ist. Wenn jetzt hier korrespondierende Fluor- und Chlor-Aromaten in Konkurrenzversuchen verschiedene Konstanten ergeben, ist das unvereinbar mit den entwickelten Vorstellungen.

Offenbar reagieren die hier untersuchten methyl-substituierten Fluor- und Chlorverbindungen nicht nach dem gleichen bzw. nicht nach einheitlichem Mechanismus. Die Annahme, dass o-Chlor-toluol und Chlor-p-xylol nur teilweise, 1-Methyl-2-chlor-naphthalin und 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin schon zum überwiegenden Teil nicht mehr über die Zwischenstufe des Arins reagieren, lässt die oben angeführten Befunde verständlich erscheinen. Nicht nur die Abweichungen in den Isomerenverhältnissen bei Fluor- und Chlorverbindungen als Ausgangsmaterial, sondern auch die erheblichen Schwankungen bei den letzteren finden so eine befriedigende Erklärung.

Die Einführung einer Methylgruppe in Fluor-benzol oder Fluor-naphthalin vermindert deren Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Lithiumphenyl oder Lithiumpiperidid sehr. Die acidifizierende Wirkung des Fluors reicht aber noch aus, um eine Metallierung des o-ständigen Wasserstoffs zu ermöglichen. Die genannten Fluorverbindungen bilden noch Arine, wie das deutliche Überwiegen der Umlagerungsprodukte (Tab. 20) zeigt. Die Unabhängigkeit der Isomerenverhältnisse vom Quotienten $(\text{LiC}_6\text{H}_5)/(\text{LiNC}_5\text{H}_{10})$ spricht gegen das Nebeneinander zweier Mechanismen.

Nach R. HUISGEN und J. SAUER (Lit. 14) reagiert Chlor-benzol mit Lithiumpiperidid - in Abwesenheit freien Piperidins - um den Faktor 5 langsamer als Fluor-benzol. Die Änderung der Produktzusammensetzung zu Gunsten der stellungsgleichen Isomeren - bei 1-Methyl-2-chlor-naphthalin trat dieser Effekt dramatisch in Erscheinung - deutet darauf hin, dass hier infolge der erschweren Arinbildung die direkte Substitution des Chlors nach dem klassischen additiven Schema zum Zuge kommt. Bei dieser Reaktionsweise scheint das Lithiumpiperidid dem Lithiumphenyl den Rang abzulaufen, wie die Isomerenverhältnisse und die Ausbeute an basischem Produkt nahelegen.

Auch die Konkurrenzkonstanten der Naphthalin-Abkömmlinge mit Werten < 1 deuten darauf hin, dass die Reaktion zum grössten Teil nicht über das Arin verläuft. Alle anderen Additionen an Arine lehrten, dass für die Addition von Lithiumpiperidid der Aktivierungsberg höher ist als der für Lithiumphenyl. Eine Konstante < 1 bedeutet aber ein umgekehrtes Verhältnis.

Um die erhöhte Reaktionsbereitschaft des Lithiumpiperidids in der additiven Substitution im Vergleich mit Lithiumphenyl nachzuprüfen, wurden beide Lithium-

basen mit 9-Chlor-anthracen umgesetzt, das ausschliesslich nach dem additiven Schema reagiert. Die reaktionskinetische Untersuchung in Äther bei 20° zeigte tatsächlich, dass Lithiumpiperidid mit $k_2 = 80 \cdot 10^{-5}$ [Ltr. · Mol⁻¹ · sec⁻¹] etwa 15mal schneller reagiert als Lithiumphenyl mit $k_2 = 5.2 \cdot 10^{-5}$ [Ltr · Mol⁻¹ · sec⁻¹]. Der zeitliche Ablauf der Reaktion wurde durch potentiometrische Bestimmung des ionogen abgespaltenen Chlors verfolgt (Methode nach Lit. 11).

Die Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-chlor-benzol, das dem Chlor-p-xylole strukturell ähnlich ist, aber kein Arin ergeben kann, mit Lithiumpiperidid sollte weitere Klärung bringen. Nach 10tägiger Reaktionszeit in siedendem Äther wurden nach Hydrolyse 13% d.Th. Chlorid-Ionen gefunden. Das gesuchte 1,3-Dimethyl-2-piperidino-benzol konnte nicht isoliert werden. Allerdings darf die Abschirmung des Reaktionszentrums durch die beiden Methylgruppen, die in dem Masse bei Chlor-p-xylole nicht vorliegt, nicht übersehen werden. Jedenfalls liegt hier kein Argument gegen die Beteiligung des additiven Chemismus beim 2-Chlor-p-xylole vor.

Dass der hier vorgeschlagene Reaktionstyp nicht ohne Parallelen ist, zeigen die Untersuchungen von J.F.BUNNETT und T.K.BROTHERTON (Lit. 18), sowie solche in unserem Arbeitskreis (Lit. 5). In beiden Fällen wurde bei der Reaktion von 1-Fluor-naphthalin mit Alkaliamiden in Gegenwart freier sekundärer Base eine Beteiligung des additiven Mechanismus nachgewiesen. Die o-Metallierung des Fluor-naphthalins wird durch den grossen Überschuss an freiem sekundärem Amin rückgängig gemacht, bevor die Abspaltung von Alkalifluorid zum Arin führt. Aus diesem Grunde tritt die Reaktion nach dem Eliminierungsmechanismus in den Hintergrund.

Unter den Bedingungen unserer Konkurrenzreaktionen, also mit grossem Überschuss an Lithiumbasen, ist die Metallierung irreversibel. Dass nun die Beteiligung des additiven Mechanismus zuerst bei Chlor-Aromaten auftritt, war nicht vorauszusehen. Im Rahmen beider Mechanismen gilt nämlich für die Reaktionsgeschwindigkeit: $\text{ArF} > \text{ArCl}$. Unsere recht eindeutigen Befunde lassen den Schluss zu, dass die Vorrangstellung der Fluoride beim Eliminierungsmechanismus grösser ist als beim Chemismus mit primärer Addition.

F. Die Nucleophilitätsreihe gegenüber Phenanthrin-(9.10)

Die bevorzugt nucleophile Agenzien addierenden Arine sind Säuren im Sinne von Lewis. Das Fehlen einer absoluten Nucleophilitätsskala erfordert die Aufstellung spezifischer Nucleophilitätsreihen für die einzelnen Lewis-Säuren. Nicht zuletzt ist dieser Mangel verantwortlich zu machen für die Schwierigkeit der exakten Voraussage von Reaktionsabläufen.

Bei in Substanz isolierbarer Lewis-Säure lassen sich die nucleophilen Aktivitäten der Reaktionspartner leicht mittels kinetischer Messungen vergleichen. Konkurrenzversuche können in den Fällen weiterhelfen, in denen die Lewis-Säuren nicht isolierbar sind.

Phenanthrin-(9,10) als Zwischenstufe bietet den Vorzug erheblicher Selektivität in Konkurrenzversuchen. Die Wahl der Reaktionspartner war durch das Lösungsvermögen des Äthers für Lithiumbasen und andere nucleophile Agenzien - alle Versuche wurden in siedendem Äther durchgeführt - beschränkt. Zudem muss mindestens ein Partner die Fähigkeit besitzen, aus 9-Chlorphenanthren das Arin freizusetzen. Die Kombination der konkurrierenden Partner erfolgte im Hinblick auf eine günstige Trennung der Produkte. Um nicht ein zu extremes Produktverhältnis zu erhalten, mussten die gewählten Basen vergleichbares Additionsbestreben zeigen. Einen Hinweis auf die Additionsfreudigkeit ergab die präparative Darstellung der Vergleichssubstanzen; aus 9-Chlorphenanthren wurde in Äther durch Zutropfen von Lithiumphenyl oder Lithiumpiperidid Phenanthrin-(9,10) erzeugt, das dann mit einer im Überschuss vorhandenen, zweiten Lithiumbase abreagieren konnte.

Die Durchführung der Konkurrenzversuche geschah in der für das System Lithiumphenyl/Lithiumpiperidid beschriebenen Weise; durch Zugabe bestimmter Mengen der korrespondierenden Säuren wie z.B. Fluoren und Piperidin zu der berechneten Menge bromidfrieren Lithiumphenyls in Äther wurden Lösungen mit bekanntem Gehalt an Lithiumbasen erhalten. In die siedende Lösung wurde als letzte Komponente 9-Chlorphenanthren als Arin-Generator eingetragen.

Bei den Versuchen mit n-Butyllithium konnte natürlich nicht von Lithiumphenyl ausgegangen werden. Es wurde eine Darstellung von salzfreiem n-Butyllithium aus Quecksilber-di-n-butyl in Äther ausgearbeitet.

Mit Ausnahme des 9-[9-Fluorenyl]-phenanthrens, das wegen seiner Schwerlöslichkeit gravimetrisch bestimmt wurde, wurden alle Produkte IR-spektroskopisch analysiert.

1) n-Butyllithium und α -Picollythium

Aus α -Picolin und überschüssigem n-Butyllithium in Äther (salzfrei) wurde eine Lösung beider Lithiumbasen bereitet.

Tab. 21 Konkurrenzversuche mit n-Butyllithium und α -Picollythium bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Ar-Cl	mMol But-Li	mMol Pic-Li	mMol Ar-But	mMol Ar-Pic	K
33	10	100	100	4,28	3,96	1.14
34	10	100	70	4,34	3,83	0.83

Die entsprechend Gleichung (5), Kap. III C, errechneten Konkurrenzkonstanten ergeben im Mittel praktisch = 1. Es bedeutet dabei

$$K = \frac{k_{\text{But-Li}}}{k_{\text{Pic-Li}}}$$

2) α -Picollythium und Phenyllithium

Die Daten dieser Versuche sind aus Tab. 22 zu ersehen. α -Picollythium ist in der Lage, Arine aus Halogen-Aromaten freizusetzen, wie die Isolierung von 9-[α -Picoly]-phenanthren bei der Umsetzung mit 9-Chlor-phenanthren zeigte.

Tab. 22 Konkurrenzversuche mit α -Picollythium und Phenyllithium bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol Pic-Li	mMol LiC ₆ H ₅	mMol Ar-Pic	mMol Ar-C ₆ H ₅	K
35	10	65	65	4,48	0,92	4.65
36	10	65	65	4,48	0,83	5.12

Die Konkurrenzkonstante α -Picollythium/Phenyllithium beträgt 4,88, entsprechend Gleichung (5) ermittelt.

3) Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid

Diese Versuche sind bereits in Kap. III C beschrieben.

4) 9-Fluorenyllithium und Lithiumpiperidid

9-Fluorenyllithium kann Arine nicht erzeugen, addiert sich aber um den Faktor 2 rascher als Lithiumpiperidid an Phenanthrin-(9.10). Die Konstante für 9-Fluorenyllithium Lithiumpiperidid ist im Mittel 1,80.

Tab. 23 Konkurrenzversuche mit 9-Fluorenyllithium und Lithiumpiperidid bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol Flu-Li	mMol Li-Pip	mMol Ar-Flu	mMol Ar-Pip	K
37	10	75	75	3.43	1.88	1.83
38	10	75	75	3.15	1.79	1.76

5) 9-Fluorenyllithium und Lithiumdiäthylamid

Die Wahl dieser Basen sollte eine Aussage über die Aktivität von Lithiumdiäthylamid im Vergleich zu Lithiumpiperidid bringen. Die Übereinstimmung der Konstanten ist aus ungeklärten Gründen schlecht. Sie zeigen jedoch eine gewisse Überlegenheit des Lithiumdiäthylamids gegenüber Lithiumpiperidid.

Tab. 24 Konkurrenzversuche mit 9-Fluorenyllithium und Lithiumdiäthylamid bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol Flu-Li	mMol LiNC ₄ H ₁₀	mMol Ar-Flu	mMol Ar-NC ₄ H ₁₀	K
39	10	75	75	1.31	1.08	1.21
40	10	50	100	0.68	1.78	0.77

6) Lithium-N-methylanilid und Lithiumdiäthylamid

Der Vergleich beider Basen führte zu einer Stützung des Befundes unter 5). Die Konkurrenzkonstante von Lithium-N-methylanilid/Lithiumpiperidid war von W. MACK (Lit. 11) zu 0,38 bestimmt worden. Die hier bestimmte Konstante Lithium-N-methylanilid Lithiumdiäthylamid lautet 0.22. Das entstehende 9-[N-Methylanilino]-phenanthren ist so schwach basisch, dass 9-Diäthylamino-phenanthren mit 3n Salzsäure abgetrennt werden konnte.

Tab. 25 Konkurrenzversuch Lithium-N-methylanilid und Lithiumdiäthylamid bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol LiNMA	mMol LiNC ₄ H ₁₀	mMol Ar-NMA	mMol Ar-NC ₄ H ₁₀
41	10	75	75	0.61	2.79

7) Lithiumphenylacetylid und Lithiumpiperidid

Für die Erzeugung des Basenpaares Lithiumphenylacetylid/Lithiumpiperidid konnte bromidfreies Lithiumphenyl nicht verwendet werden. Es schied sich ein blassgelber Niederschlag, offenbar ein Komplex der Lithiumbasen aus; damit war die für quantitative Konkurrenzversuche notwendige Homogenität der Lösung nicht mehr gegeben. Mit bromidhaltigem Lithiumphenyl trat kein schwerlöslicher Komplex auf. Die Konstante für Lithiumphenylacetylid/Lithiumpiperidid beträgt 0.13, ist aber nicht streng vergleichbar mit den übrigen Konstanten. Immerhin zeigt sie das geringe Additionsvermögen des Acetylids.

Tab. 26 Konkurrenzversuch Lithiumphenylacetylid und Lithiumpiperidid bei 9-Chlor-phenanthren

Vers. Nr.	mMol Hal. Verb.	mMol LiPhA	mMol Li-Pip	mMol Ar-PhA	mMol Ar-Pip
42	15	100	100	0.57	4.26

8) Furan bzw. Anthracen und Lithiumpiperidid

Da Arine ausser als Lewis-Sauren auch als Dienophile reagieren können (Lit. 6), war es von Interesse zu erfahren, inwieweit beide Reaktionstypen nebeneinander zum Zug kommen.

Selbst bei dem von mir gewählten Verfahren - Lithiumpiperidid wurde zu 9-Chlor-phenanthren in Äther bzw. Tetrahydrofuran in Gegenwart von Furan oder Anthracen getropft - konnten Dienaddukte nicht isoliert werden, wohl aber in 28- bzw. 72proz. Ausbeute 9-Piperidino-phenanthren. Das Phenanthrin-(9.10) erwies sich als so selektiv, dass es trotz grossen Überschusses der Dienkomponente auf die Vereinigung mit dem nucleophilen Lithiumpiperidid warten kann.

Wenn auch bei der Metallierung von 9-Chlor-phenanthren freies Piperidin entsteht, das sich nach W. MACK (Lit. 11) ebenso schnell an Phenanthrin-(9.10) addiert wie Lithiumpiperidid, so wird doch die geringe Neigung dieses Arins, als dienophiles Teilchen zu reagieren, deutlich.

Die zum besseren Vergleich auf die willkürliche Basis Lithiumpiperidid 100 bezogenen Konkurrenzkonstanten sind in Tab. 27 zusammengestellt; die mit +) gekennzeichneten Werte wurden von W. MACK (Lit. 11) erarbeitet.

Tab. 27 Relative Additions-*geschwindigkeiten* verschiedener Basen an Phenanthrin-(9.10)

n-Butyllithium	6250
-Picolylithium	6250
Lithium-thiophenolat	1700*
Phenyllithium	1280
9-Fluorenyllithium	180
Lithium-diäthylamid	~ 175
Lithium-piperidid	100
Lithium-N-methylanilid	38*
Lithium-phenylacetylid	13
Lithium-dicyclohexylamid	5*
Lithium-phenolat	(0-3)*
Lithium-tert.-butylat	(0-3)*
Lithium-äthylat	(0-3)*

Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Basizität und Nucleophilität. Die etwa gleich schnell addierenden Agenzien n-Butyllithium und α -Picolylithium unterscheiden sich deutlich in ihrer Basenstärke; α -Picolin kann in exothermer Reaktion mit n-Butyllithium in das Lithiumsalz überführt werden. Das steht in Übereinstimmung mit der Mesomeriestabilisierung des α -Picolyl-carbanions. Dennoch ist das stärker basische Lithiumphenyl dem α -Picolylithium in der Addition klar unterlegen.

Dagegen entspricht die grössere Additions-*geschwindigkeit* des n-Butyllithiums, verglichen mit Phenyllithium, der Basizitätsfolge. Nur das n-Butyllithium vermag molekularen Wasserstoff anzugreifen, also in LiH überzuführen. Die Abstufung der Lithium-dialkylamide ist nicht einfach zu erklären. Die Überlegenheit des Lithium-diäthylamids über das -piperidid steht in gewisser Diskrepanz zum Orthoeffekt, der sich in der geringen Reaktivität des Lithium-dicyclohexylamids äussert.

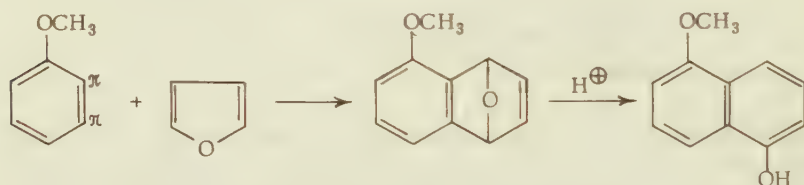
Eine Schwierigkeit sei nicht verschwiegen. Es ist möglich, dass Lithiumbasen in Lösung Autokomplexe oder gemischte Komplexe bilden. Eine solche zur Verminderung der Konzentration an aktiven Lithiumbasen führende Komplexbildung wurde durch kinetische Untersuchungen wahrscheinlich gemacht (Lit. 11).

Die relativen k-Werte der Tab. 27 sind somit scheinbare RG-Konstanten. Man kann sich durchaus Verhältnisse bei der Komplexbildung vorstellen, die selbst die Reihenfolge der Tab. 27 nicht unangetastet lassen.

G. Variation der konkurrierenden Reaktionspartner bei 3-Methoxy-benz-in

1) Furan und Lithiumdicyclohexylamid

Die Aussichten, die bei Phenanthrin-(9,10) in Gegenwart von Lithiumpi-peridid nicht mögliche Diels-Alder-Reaktion mit einem weniger selektiven Arin zu verwirklichen, schienen bei dem "heissen" 3-Methoxy-benz-in günstiger zu sein. Zu dessen Freisetzung aus m-Brom-anisol diente Lithium-dicyclohexylamid, das sich relativ langsam an Arine addiert (Lit. 11). Durch Zutropfen der Lithiumbase zu dem im Dien Furan gelösten Arin-Generator glück-te es, das Diels-Alder-Addukt zu fassen. Isoliert wurde das durch protonenkata-lysierte Isomerisierung des Endoxyds entstandene 1-Methoxy-5-hydroxy-naphtha-lin in einer Rohausbeute von 42% d.Th.



Trotz der die Dien-Reaktion geradezu "herausfordernden" Bedingungen wur-den noch zu 20% d.Th. Dicyclohexylamino-anisol gebildet. Das zeigt wieder den stark elektrophilen Charakter des Arins.

2) Triäthylamin und Lithiumphenyl

G. WITTIG und L. POHMER (Lit. 6) konnten Triäthylamin an Benz-in in Gegenwart von Lithiumphenyl anlagern und erhielten als Hauptprodukt N,N-Diäthyl-anilin. Es war von Interesse, eine Aussage über das Additionsvermögen von Triäthylamin im Vergleich zu Lithiumphenyl an Arine zu gewinnen.

Zu Lithiumphenyl in Äther in Gegenwart eines Überschusses reinen Triäthyl-amins wurde m-Fluor-anisol zugefügt. Der Versuch wurde so geführt, dass eine zahlenmässige Auswertung möglich wurde. Die Konkurrenzkonstante für Lithium-phenyl/Triäthylamin beträgt 1.78. Die durch IR-Analyse quantitativ bestimmten Reaktionsprodukte waren 3-Phenyl- und 3-Diäthylamino-anisol (Tab. 28).

Tab. 28 Reaktion von m-Fluor-anisol mit Lithiumphenyl und Triäthylamin

Vers. Nr.	mMol Hal.Verb.	mMol LiC ₆ H ₅	mMol N(C ₂ H ₅) ₃	mMol Ar-C ₆ H ₅	mMol Ar-NC ₄ H ₁₀
43	20	87	600	2.99	13.3

Die grosse Additionsfreudigkeit von Triäthylamin überrascht.

IV. Zusammenfassung

Die RG-Konstanten der Arinfreisetzung aus einigen Fluoraromaten mit Lithiumphenyl in Äther bei 20° wurden gemessen und den in unserem Arbeitskreis gefundenen k_2 -Werten der Reaktion von Brom-Aromaten und Lithiumpiperidid in Äther gegenübergestellt. Die RG-Konstanten sind stark von der Konzentration des Lithiumphenyls abhängig: Zunehmender Gehalt an Base führt offenbar zu Inaktivierung durch Autokomplexbildung. Eine ähnliche Verminderung der Konzentration an aktivem Lithiumphenyl tritt bei Anwesenheit von LiBr auf.

Durch Konkurrenzversuche im System Lithiumphenyl/Lithiumpiperidid wurde die Selektivität verschiedener Arine untersucht. In der Reihe 1-Methyl-naphthin-(2.3), 3-Methyl-benz-in und Phenanthrin-(9.10) wurde zunehmende Auswahl-fähigkeit gegenüber den Lithiumbasen festgestellt. Der Vergleich mit den von W. MACK erhaltenen Resultaten für Benz-in und Naphthin-(1.2) zeigt, dass die Stabilität der Arine von Naphthin-(2.3) über Benz-in und Naphthin-(1.2) zu Phenanthrin-(9.10) von der Verkürzung des betreffenden CC-Abstandes profitiert. Die mehr oder weniger schwache Überlappung der Extraelektronen in Arinen wird für deren Energieniveau verantwortlich gemacht.

Am Beispiel des Benz-ins wurde der Einfluss von Substituenten auf Arine studiert. In Konkurrenzversuchen mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid wurde die Auswahl-fähigkeit der aus Arylfluoriden bereiteten Arine verglichen. Eine benachbarte Methoxyl- oder Dimethylaminogruppe sowie der CF_3 -Rest machen das Benz-in "heisser", was auf den induktiven Effekt der elektronegativen Sauerstoff- bzw. Stickstofffunktionen zurückgeführt wird. Der induktive elektronenanziehende Effekt der Dimethylamino- und Methoxylgruppe wird möglicherweise durch Koordination mit einer Lithiumbase verstärkt. Eine Methylgruppe verleiht dem Benz-in grössere Selektivität. Die Selektivität der Arine sowie die Orientierungsverhältnisse bei der Addition werden anhand der möglichen Übergangszustände diskutiert. Die doppel-seitig von Substituenten flankierten Benz-ine zeigen den Substituenteneffekt deutlich verstärkt. Die doppel-seitige Alkylsubstitution hemmt allerdings auch die zum Arin führende Metallierungsreaktion erheblich.

Eine interessante Abweichung zeigen die methylsubstituierten Chlor-Aromaten bei der Reaktion mit Lithiumphenyl und Lithiumpiperidid. Das bevorzugte Auftreten der stellungsgleichen Isomeren und das zu Gunsten der Piperidino-Aromaten verschobene Produktverhältnis deuteten auf einen vom Eliminierungs-Additions-Mechanismus verschiedenen Reaktionsablauf hin. Eine konkurrierende nucleophile Substitution nach dem klassischen additiven Schema, bei der Lithiumpiperidid dem Lithiumphenyl überlegen ist, konnte wahrscheinlich gemacht werden. Kinetische Untersuchungen an 9-Chlor-anthracen stützen diese Annahme.

In Fortsetzung der Arbeit von W. MACK wurden die relativen Additions-
geschwindigkeiten verschiedener Lithiumbasen an Phenanthrin-(9.10) in Konkurrenz-
versuchen ermittelt und die spezifische Nucleophilitätsskala gegenüber dem elek-
trophilen Arin aufgestellt. Hervorzuheben ist die hohe Additionsfreudigkeit von
n-Butyllithium und α -Picolyllithium. Eine Diels-Alder-Addition in Konkurrenz
zur nucleophilen Addition gelang bei dem auswahlfähigen Phenanthrin-(9.10)
nicht.

Die Reaktion eines Arins als Dienophil in Gegenwart einer Lithiumbase glückte
bei dem "heissen" 3-Methoxy-benz-in. Am gleichen Arin wurde der mit der Li-
thiumphenyl-Addition konkurrierende Angriff eines tertiären Amins quantitativ
verfolgt.

V. Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Vorbereitung der Reaktionsgefäße

Besonders wichtig beim Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen war strengster Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Die jeweiligen Reaktionsgefäße wurden vor der Umsetzung evakuiert und mit fächernder Flamme gut erwärmt, um jegliche Spuren von Wasser zu entfernen. Anschliessend füllte man die Gefäße mit trockenem, sauerstofffreien Stickstoff [†]). Die Zugabe der Reaktanten und die Reaktion selbst wurde in ständigem Stickstoffstrom durchgeführt.

Vorbereitung des Äthers

In den eine Woche über Calciumchlorid vorgetrockneten Äther wurde nach Filtrieren Natriumdraht eingepresst. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde der Äther in einen Kolben übergeführt und über frischem Natrium einen Tag unter Rückfluss gekocht. Vor der Reaktion wurde er jeweils über wiederum frischgepresstem Natriumdraht in eine trockene, mit Stickstoff gefüllte Bürette destilliert, aus der er in den Reaktionskolben abgefüllt wurde, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen.

Reinigung der Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Basen, z.B. Piperidin, wurden mindestens einen Tag über gekörntem Lithiumhydrid gekocht, fraktioniert und in Schliffflaschen über Ätzkali aufbewahrt. Flüssigkeiten, die gegen Phosphorpentoxyd stabil sind, wurden mit diesem Trockenmittel behandelt. Feste Verbindungen wurden aus geeigneten Lösungsmitteln bis zum Erreichen des Reinschmelzpunktes umkristallisiert.

B. Darstellung von Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Viele Substanzen wurden nur einmal dargestellt. Die angegebenen Ausbeuten lassen sich daher sicherlich bei Aufsuchen optimaler Bedingungen verbessern.

- 1) Lithiumphenyl (bromidhaltig), Lit. 19
- 2) Lithiumphenyl (bromidfrei), Lit. 11
- 3) Quecksilber-di-n-butyl, Lit. 20

[†]) H.Lux, Anorganisch-Chemische Experimentierkunst Ambrosius Barth
Verlag Leipzig 1954.

4) Lithium-n-butyl (bromidfrei)

Zu 10 g (1.40 Mol) gepulv. Lithium in 400 ccm abs. Äther wurden in N_2 -Atmosphäre 142 g (450 mMol) Quecksilber-di-n-butyl, gelöst in 100 ccm abs. Äther, unter Rühren zugetropft, anfangs bei Raumtemperatur, später, als die Reaktion in Gang gekommen war, bei -10° . Die Dauer des Zutropfens betrug 1 Stde.; anschliessend wurde noch 2 Stdn. bei Eiskühlung weitergerührt. Die fast farblose Lösung wurde durch Glaswolfe in eine Vorratsburette filtriert. Nach Spülen mit Äther betrug die Gesamtmenge der Lösung 550 ccm. Die Doppeltitration der klaren Lösung nach H. Gilman (Lit. 19) zeigte, dass die Lösung 1.23m an aktiver Lithiumbase war. Die Ausbeute betrug demnach mit 677 mMol 75% d.Th.

Die Umsetzung war nach den angegebenen Reaktionszeiten noch nicht vollständig. Nach Hydrolyse eines Teiles der LiC_4H_9 -Lösung wurde aus der Ätherschicht Quecksilber-di-n-butyl isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert.

Es empfiehlt sich, die Lösung der metallorganischen Verbindung im Eisschrank aufzubewahren, um die Ätherspaltung hintanzuhalten. Die Ätherspaltung durch n-Butyllithium erfolgt in Abwesenheit des LiBr viel rascher als mit dem gewöhnlichen LiBr-haltigen Präparat.

5) 3-Diäthylamino-anisol

Zu 24.7 ccm (240 mMol) Diäthylamin und 11.2 g (60 mMol) 3-Brom-anisol in 80 ccm siedendem Äther wurden 150 ccm (120 mMol) Lithiumphenyl-Lösung innerhalb von 30 Min. unter Rühren eingetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Hydrolyse wurden die basischen Anteile durch dreimaliges Ausschütteln mit insgesamt 130 ccm 5n Salzsäure abgetrennt, mit NaOH wieder freigesetzt, in Äther aufgenommen und destilliert. Bei $127-130^\circ/11$ Torr gingen 9.92 g (55 mMol) 3-Diäthylamino-anisol (92% d.Th.) über.

Die Substanz wurde über das Pikrat gereinigt; Schmp. $146-147^\circ$. Nach erneuter Destillation zeigte die farb. Flüssigkeit n_D^{20} 1.5438 (Lit. 21 n_D^{20} 1.5437)

6) o-Fluor-anisol, Lit. 22

7) 1.4-Dimethoxy-benzol, Lit. 23

8) 1.4-Dimethoxy-2-chlor-benzol, Lit. 24

9) 1.4-Dimethoxy-2-phenyl-benzol

Zu 182 ccm (200 mMol) Lithiumphenyllösung, 1.2 ccm (12 mMol) Piperidin und 200 ccm Äther wurde rasch unter Rühren eine Lösung von 15.6 g 1.4-Dimethoxy-2-chlor-benzol (90 mMol) in 40 ccm Äther zugefügt. Schon nach wenigen Minuten schied sich LiCl ab. Nach 10 bzw. 30 Minuten wurden nochmals je 1.2 ccm Piperidin (12 mMol) zugefügt. Nach 6stdg. Kochzeit wurde hydroly-

siert und mit 5n Salzsäure der basische Anteil der ätherischen Schicht entzogen. Die Aufarbeitung des Neutralteils ergab 11,4 g (53 mMol) Substanz vom Sdp. 119-123°/0.01 Torr entsprechend 59% d.Th. Das Destillat konnte kristallisiert werden und zeigte nach zweimaligem Umlösen aus Methanol Schmp. 42° (Lit. 25, 42°).

10) 1,4-Dimethoxy-2-piperidino-benzol

Zu 13.9 g (80 mMol) 1,4-Dimethoxy-2-chlor-benzol, 31.7 ccm (320 mMol) Piperidin und 240 ccm Äther wurden innerhalb von 3 Stunden 257 ccm Lithium-phenyllösung (180 mMol) zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden Kochen wurde hydrolysiert und aufgearbeitet. Der basische Anteil ergab nach zweimaliger HV-Destillation 12.1 g (55 mMol) tertiäres Amin vom Sdp. 108°/0.01 Torr (69% d.Th.).

Die Substanz, die sich noch nicht beschrieben fand, wurde über das bei 129° schmelzende Pikrat gereinigt. Das Amin, das nur leicht gelblich gefärbt war, zeigte dann n_D^{20} 1.5517.

(A 5) 4,890 mg Substanz, 12,680 mg CO₂, 3,780 mg H₂O
5,737 mg Substanz, 0,314 ccm N₂ bei 24° und 717 Torr

C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ (221.3)	Ber.	C	70.56	H	8.65	N	6.33
	Gef.	C	70.76	H	8.65	N	5.93

11) o-Nitro-fluor-benzol, Lit. 26

12) o-Amino-fluor-benzol, Lit. 26

13) o-Dimethylamino-fluor-benzol

Analog der allgemeinen Vorschrift von S.Hünig (Lit. 27) wurde o-Fluor-anilin methyliert. Die Ausbeute an der bei 63°/12 Torr siedenden, farblosen Flüssigkeit betrug 53% d.Th. Die Reinigung erfolgte über das Pikrat (Schmp. 123-124°) von dem auch die Analyse durchgeführt wurde.

(A 7) 3,100 mg Substanz, 0,431 ccm N₂ bei 26° und 715 Torr

C ₁₄ H ₁₃ FN ₂ O ₇ (368.3)	Ber.	N	15.21	Gef.	N	14.93
--	------	---	-------	------	---	-------

14) 1,4-Dimethyl-2-chlor-benzol

wurde in 42proz. Ausbeute aus über die Acetylverbindung gereinigtem p-Xylidin durch Sandmeyer-Reaktion dargestellt.
Sdp 108-111°/70 Torr n_D^{20} 1.5231.

15) 1.4-Dimethyl-2-fluor-benzol

liess sich durch Schiemann-Reaktion in 63proz. Ausbeute aus über die Acetylverbindung gereinigtem p-Xylidin herstellen. Der Sdp. der farblosen Flüssigkeit lag bei 72°/70 Torr, n_D^{20} 1.4762; Schmp. -7° (Lit. 50, -6°).

16) 1.4-Dimethyl-2-brom-benzol, Lit. 28

17) 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol

Ein Ansatz mit 14.1 g (100 mMol) 1.4-Dimethyl-2-chlor-benzol, 7.5 ccm (76 mMol) Piperidin und 350 ccm (385 mMol) ätherischer Lithiumphenyllösung wurde 5 Tage und Nächte bei Siedetemperatur gehalten. Nach Hydrolyse wurden der ätherischen Schicht die basischen Anteile entzogen. Nach Trocknen mit KOH wurde der Äther über eine wirksame Kolonne abdestilliert. Im Wasserstrahlvakuum gingen von 125-138° 7.45 g eines blassgelben Öls über, entsprechend einer Rohausbeute von 41% d.Th. Das Produkt ist durch Biphenyl verunreinigt (aus der bromidhaltigen Lithiumphenyllösung stammend). Durch Fraktionierung über eine Drehband-Kolonne wurde das 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol als farbl. Öl vom Sdp. 136-139°/11 Torr erhalten; n_D^{20} 1.5810.

(A 18b) 1.891 mg Substanz, 6.365 mg CO₂, 1.260 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₄ (182.3)	Ber.	C	92.24	H	7.74
	Gef.	C	91.85	H	7.45

Versuche, bei denen in konzentrierter Lösung gearbeitet wurde oder bei denen der Äther durch das höhersiedende Tetrahydrofuran ersetzt war, ergaben nur Harze.

Es wurde auch versucht, aus 1.4-Dimethyl-2-brom-benzol durch Umsetzung der Grignardverbindung mit Cyclohexanon zu 1.4-Dimethyl-2-cyclohexenyl-benzol und anschliessender Dehydrierung mit 10proz. Palladiumkohle zur obendargestellten Phenylverbindung zu gelangen. Analysenreine Produkte konnten dabei nicht erhalten werden.

18) 1.4-Dimethyl-2-piperidino-benzol

a) Zu 14.1 g (100 mMol) 1.4-Dimethyl-2-chlor-benzol, 32 ccm (320 mMol) Piperidin in 100 ccm Äther wurden innerhalb von 12 Stdn. 200 ccm (220 mMol) ätherischer Lithiumphenyllösung in der Siedehitze zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 6 Stdn. bei Siede- und 18 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Hydrolyse wurden die basischen Produkte aus der Ätherschicht mit 5n Salzsäure ausgeschüttelt, mit Natronlauge wieder freigesetzt und nach Aufnahme in Äther getrocknet und destilliert. Bei 130-132°/10 Torr gingen 14.3 g (76 mMol) einer gelblichen Flüssigkeit (76% d.Th.) über; n_D^{20} 1.5376.

Die Substanz gibt ein bei 142° schmelzendes Pikrat (aus Alkohol), das auch zur Reinigung des Amins diente.

b) 12.1 g (100 mMol) über die Acetylverbindung (Schmp. 139°) gereinigtes p-Xylidin wurden mit 23.0 g (100 mMol) 1.5-Dibrompentan und 10.6 g (100 mMol) wasserfreier Soda 45 Stdn. in 30 ccm abs. Toluol unter Rückfluss gekocht. Der sich nach etwa 6 Stdn. abscheidende feste Kuchen wurde vorsichtig zerdrückt. Mit 15 g Tosylchlorid wurden etwa vorhandene primäre und sekundäre Amine in Sulfamide übergeführt. Das unveränderte tertiäre Amin wurde in bekannter Weise abgetrennt. Die Destillation lieferte 11.3 g (60 mMol) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 134-135°/11 Torr, entsprechend 60% d.Th.

Die weitere Reinigung erfolgte auch hier über das Pikrat, das zweimal aus Alkohol umkristallisiert, bei 142° schmolz. Die reine Verbindung zeigte n_D^{20} 1.5372.

(A 4) 3.220 mg Substanz, 9.748 mg CO₂, 2.860 mg H₂O
0.060 mg Substanz, 0.409 ccm N₂ bei 25° und 717 Torr

C ₁₃ H ₁₉ N (189.3)	Ber.	C	82.48	H	10.12	N	7.40
	Gef.	C	82.61	H	9.94	N	7.29

19) 1.4-Di-tert.-butyl-benzol, Lit. 29

20) 1.4-Di-tert.-butyl-2-nitro-benzol, Lit. 30

21) 1.4-Di-tert.-butyl-2-amino-benzol, Lit. 30

22) 1.4-Di-tert.-butyl-2-piperidino-benzol

10.3 g (50 mMol) 1.4-Di-tert.-butyl-2-amino-benzol, 11.5 g (50 mMol) 1.5-Dibrom-pentan und 5.3 g (50 mMol) wasserfreie Soda wurden in 15 ccm abs. Toluol 68 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Der sich nach 6 Stdn. abscheidende feste Kuchen wurde fein zerdrückt. Um von primären und sekundären Aminen trennen zu können, wurden nach beendigter Reaktion 8 g Tosylchlorid zugesetzt und nach Stehen über Nacht 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Schütteln mit 2n Natronlauge trat vollständige Lösung der festen Stoffe ein. Die Toluol-schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Toluol ausgeschüttelt. Das tert. Amin fiel beim Behandeln der organischen Schichten mit halbkonzentrierter Salzsäure grösstenteils als schwerlösliches Hydrochlorid an. Die salzsauren Auszüge und der Niederschlag wurden mit Toluol gewaschen. Das mit Alkali freigesetzte Piperidinderivat liess sich in Äther aufnehmen und wurde nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit und aus Alkohol umkristallisiert: 5.51 g (20 mMol) reine, farbl. Nadeln vom Schmp. 84° (40% d.Th.).

(A 2) 3.570 mg Substanz, 10.860 mg CO₂, 3.620 mg H₂O
3.870 mg Substanz, 0.185 ccm N₂ bei 24° und 716 Torr

C ₁₉ H ₃₁ N (273.5)	Ber.	C	83.45	H	11.43	N	5.12
	Gef.	C	83.01	H	11.34	N	5.17

23) 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol

a) 7.30 g (35.6 mMol) 1,4-Di-tert.-butyl-2-amino-benzol wurden in 15 ccm absol. Alkohol durch Einleiten von trockenem HCl in das Hydrochlorid übergeführt. Zugabe von Äther vervollständigte die Abscheidung des Salzes. Der Niederschlag wurde unbeschadet der Bildung schmieriger Produkte in 15 ccm konz. Salzsäure mit 2.76 g (40 mMol) NaNO₂ bei -5° bis 0° umgesetzt. Durch Überschichten mit 20 ccm Äther wurde ein besseres Rühren ermöglicht. Nach 15 Min. wurde eine kalte Lösung von 7 g CuCl in 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt und 24 Stdn. gerührt, anfangs bei Eiskühlung, später bei Raumtemperatur.

Nach einstdg. Erwärmen auf dem Dampfbad wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Das bei 133-140°/11 Torr übergehende Produkt kristallisierte durch und schmolz bei 27-32°. Die Ausbeute betrug mit 2.74 g (12.2 mMol) 34% d.Th.

b) 40.0 g (210 mMol) 1,4 Di-tert.-butyl-benzol wurden in 500 ccm Eisessig mit 17.0 g Chlor in Gegenwart von 36.7 g (210 mMol) Silbernitrat chloriert. Die Durchführung des Versuches erfolgte in Anlehnung an die Bromierungsvorschrift von E.E.Betts (Lit. 31). Es wurde mit 20.9 g (93 mMol) Chlorverbindung eine Ausbeute von 44% d.Th. erzielt. Schmp. des reinen 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzols 33-34°.

C₁₄H₂₁Cl (224.8)

Ber. Cl 15.78

Gef. Cl 15.65

24) 1,4-Di-tert.-butyl-2-phenyl-benzol, Lit. 29

25) 2-Nitro-5-acetamido-benztrifluorid, Lit. 32

26) 2-Nitro-5-amino-benztrifluorid, Lit. 32

27) 2-Nitro-benztrifluorid, Lit. 32

28) 2-Amino-benztrifluorid, Lit. 32

29) 2-Phenyl-benztrifluorid, Lit. 33

30) 3-Phenyl-benztrifluorid, Lit. 33

31) 2-Chlor-toluol, Lit. 34

32) 2-Fluor-toluol, Lit. 35

33) 3-Brom-toluol, Lit. 36

34) 3-Cyclohexenyl-toluol

In die aus 4.98 g (205 mMol) Mg-Spänen und 31.5 g (184 mMol) 3-Brom-toluol in 150 ccm abs. Äther unter Reinstickstoff bereitete Grignardlösung wurden 19.6 g (200 mMol) frisch destilliertes Cyclohexanon in 50 ccm Äther unter Eiskühlung und Rühren rasch eingetropft, wobei sich ein farbl. Niederschlag abschied. Es wurde noch 30 Min. bei Raum- und 30 Min. bei Siedetemperatur gerührt, bevor mit 60 ccm 5n HCl hydrolysiert wurde. Die organische Schicht, wurde abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Durch einstdg. Erhitzen des Rückstandes

mit 34 g Kaliumhydrogensulfat auf 130° sollte noch vorhandener tert. Alkohol dehydratisiert werden. Der Kohlenwasserstoff wurde in Äther aufgenommen und destilliert. Es gingen 22.0 g (128 mMol, 70 % d.Th.) als farbl. Öl vom Sdp. 128-134°/10 Torr über; n_D^{20} 1.5598.

35) 3-Phenyl-toluol

8.0 g (46 mMol) 3-Cyclohexenyl-toluol liessen sich innerhalb von 3 Stdn. mit 0.750 g 10proz. Palladiumkohle bei einer Badtemperatur von 280° zu 3-Phenyl-toluol dehydrieren. Die Wasserstoffentwicklung betrug 2200 ccm. Bei der Destillation gingen 7.0 g (42 mMol) farbl. Flüssigkeit vom Sdp. 130-132°/10 Torr (91% d.Th.) über. n_D^{20} 1.5998 (Lit. 37: 1.6029).

Der Versuch, diese Verbindung durch Gomberg-Reaktion aus m-Toluidin darzustellen, ergab keine definierten Produkte.

36) 3-Nitro-biphenyl, Lit. 38

37) 3-Amino-biphenyl, durch katalytische Hydrierung in Alkohol mit Raney-Nickel in 95proz. Ausbeute.

38) 3-Oxy-biphenyl, Lit. 39

39) 3-Methoxy-biphenyl, Lit. 40

40) 3-Dimethylamino-biphenyl

10.5 g (62 mMol) 3-Amino-biphenyl wurden entspr. der allgemeinen Vorschrift von S.Hünig (Lit. 27) methyliert. Die Ausbeute an bei 128-130°/0.1 Torr übergehendem 3-Dimethylamino-biphenyl betrug 10.19 g (51 mMol, 83% d.Th.).

Die über das Pikrat (Schmp. 190°) gereinigte, farbl., leicht fluoreszierende Flüssigkeit zeigt n_D^{20} 1.6315.

(A 10) 3.226 mg Substanz, 0.210 ccm N₂ bei 23° und 725 Torr

C₁₄H₁₅N (197.3)

Ber. N 7.10

Gef. N 7.16

41) 4-Fluor-biphenyl, Lit. 41

42) β -[p-Xyloyl]-propionsäure, Lit. 42

43) γ -[p-Xylyl]-buttersäure, Lit. 42

a) Darstellung nach E. de B. Barnett Lit. 42

b) Zur Lösung von 172 g (2.00 Mol) frisch dest. γ -Butyrolacton in 265 g (2.50 Mol) abs. p-Xylol wurden unter Rühren portionsweise 249 g (2.20 Mol) wasserfreies AlCl₃ zugefügt, wobei sich die Reaktionsmischung etwa auf 100° erwärmte. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 14 Stdn. auf 140° (Badtemp.) erhitzt. Nach Zersetzung mit Eis und konz. Salzsäure wurde die organische Schicht aufgearbeitet und in neutrale und saure Anteile getrennt. Aus dem neutralen Teil wurden 83.5 g (0.48 Mol) 5.8-Dimethyl-tetralon (24% d.Th., bezogen

auf γ -Butyrolacton) isoliert, Sdp. 118-120°/0,25 Torr; Schmp. 29-30°.

γ -[p-Xylyl]-buttersäure ging, aus dem sauren Anteil isoliert, im Hochvakuum bei 142°/0,001 Torr in einer Ausbeute von 159 g (0,83 Mol; 42% d.Th., auf γ -Butyrolacton bezogen) über; Schmp. 65-68° (Lit. 42:70°)

44) 5,8-Dimethyl-tetralon-1, Lit. 43

45) 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-dimethyl-naphthalin, Lit. 43

46) 1,4-Dimethyl-naphthalin (Lit. 43)

Die Nitrierung dieses Kohlenwasserstoffes in Eisessig/Acetanhydrid mit 100proz. Salpetersäure (24 Stdn. bei Raumtemperatur) führte zu einer in schwach rosa gefärbten Nadeln vom Schmp. 104° kristallisierenden Mononitroverbindung, wie die anschliessende katalyt. Hydrierung zeigte. Das rohe Amin schmilzt bei 105-109°, das Acetylderivat bei 135°. Für 1,4-Dimethyl-2-amino-naphthalin und die Acetylverbindung gibt Cannizzaro (Lit. 44) einen Schmp. von 75°, bzw. 219° an.

47) 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-dimethyl-6-chlor-naphthalin

51,0 g (319 mMol) der unter 45) dargestellten Verbindung wurden in 700 ccm über P₂O₅ destilliertem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 7 g wasserfreiem AlCl₃ versetzt. Innerhalb von 1 Stde. wurden 20 g trockenes Chlor bei einer Innentemp. von -10° unter Rühren eingeleitet. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend 5 Stdn. weitergerührt, wobei die Temp. auf 0° stieg. Bei Behandlung mit 2n NaOH gingen die in geringem Masse gebildeten Harze in Lösung. Der ölige Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit 50 ccm trockenem Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Eventuell gebildete Benzylchloride sollten dadurch in wasserlösliche quartäre Salze übergeführt werden. Das sich mit Wasser ausscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen, mit 5n HCl von Pyridin befreit, gewaschen, getrocknet und destilliert: 34,6 g (178 mMol, 56%) Chlorverbindung vom Sdp. 149-152°/11 Torr. Das bald erstarrende Produkt schmolz bei 42-44°, nach Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmp. der farbl., derben Kristalle bei 44°.

(A 11) 3,389 mg Substanz, 9,160 mg CO₂, 2,400 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₅ Cl (194,7)	Ber.	C	74,03	H	7,76	Cl	18,21
	Gef.	C	73,76	H	7,92	Cl	18,30

48) 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin

11,7 g (60 mMol) der unter 47) dargestellten Verbindung wurden mit 4,61 g Schwefel (20% Überschuss) 1,5 Stdn. auf 230° (Badtemp.) erhitzt. Die lebhaftes H₂S-Entwicklung war nach 45 Min. beendet. Im Wasserstrahlvakuum wurde vom Schwefel abdestilliert. Es wurden 8,41 g (44 mMol, 73%) rasch durchkristallisierende Naphthalin-Verbindung erhalten; Sdp. 154-156°/11 Torr, Schmelzbereich 25-28°. Die Verbindung lässt sich bei tiefer Temperatur aus Alkohol umkristallisieren zu farbl. Blättchen, die bei 28° schmelzen.

(A 14) 3.872 mg Substanz, 10.710 mg CO₂, 2.040 mg H₂O

C₁₂H₁₁Cl (190.7) Ber. C 75.58 H 5.81 Gef. C 75.49 H 5.89

49) 1.4-Dimethyl-2-piperidino-naphthalin

Zu 8.26 g (43 mMol) 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin, 34.3 ccm (350 mMol) Piperidin in 100 ccm Äther wurden innerhalb von 8 Stdn. 152 ccm (172 mMol) Lithiumphenyllösung in der Siedehitze unter Rühren zugetropft. Weitere 22 Stdn. wurde unter Rückfluss gekocht und 40 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Nach Hydrolyse wurden der Ätherschicht mit 5n HCl die basischen Anteile entzogen. Mit Ätzkali wurden die Amine wieder freigesetzt und in Äther aufgenommen. Die Destillation ergab 4.40 g (18.4 mMol, 43%) Piperidinoverbindung vom Sdp. 129-133°/0.001 Torr.

Das zur Reinigung dienende Pikrat schmolz bei 178-180°. Es wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Das zähflüssige, blau fluoreszierende Amin zeigt n_D^{20} 1.6082.

(A 13) 3.735 mg Substanz, 8.090 mg CO₂, 1.830 mg H₂O

3.240 mg Substanz, 0.363 ccm N₂ bei 23° und 715 Torr

C₁₇H₂₁N-C₆H₃N₃O₇ (468.5) Ber. C 58.97 H 5.16 N 11.96
Gef. C 59.11 H 5.48 N 12.15

50) 1.2.3.4-Tetrahydro-5.8-dimethyl-6-brom-naphthalin

Diese Verbindung wurde wie die entsprechende Chlorverbindung durch Kernhalogenierung unter Eisenkatalyse dargestellt. Die Ausbeute an den bei 63-65° schmelzenden derben, farbl. Kristallen (aus Alkohol) betrug 77% d.Th.

51) 1.2.3.4-Tetrahydro-5.8-dimethyl-6-cyclohexenyl-naphthalin

19.2 g (80 mMol) der unter 50) dargestellten Bromverbindung wurden mit 2.33 g (96 mMol) Mg-Spänen, die mit etwas CH₃I aktiviert waren, 22 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Der grösste Teil des Metalls ging dabei in Lösung. Nach Zugabe von 9.80 g (100 mMol) frisch dest. Cyclohexanon in 40 ccm Äther wurde 85 Stdn. gekocht. Die Hydrolyse erfolgte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die Dehydratisierung des Carbinols wurde durch Zusatz einer Spur Jod bewirkt; das Wasser wurde azeotrop mit Xylol entfernt. Bei der Destillation gingen von 130-136°/0.1 Torr 5.45 g (22.7 mMol, 28%) kristallin erstarrendes Produkt über. Der Schmp. der farbl. Kristalle lag nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 50.5°.

52) 1.4-Dimethyl-2-phenyl-naphthalin

1.80 g (7.5 mMol) des unter 51) dargestellten Cyclohexenylkörpers wurden mit 300 mg 10proz. Palladiumkohle bei einer Badtemperatur von 330-350°

dehydriert. Bereits nach 30 Min. hörte die lebhaft Gasentwicklung auf; es hatte sich mit 800 ccm die geforderte Menge H_2 gebildet. Nach Aufnahme in Äther wurde vom Katalysator abfiltriert. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand dreimal aus Alkohol bei -20° umkristallisiert. Farbl. Nadeln vom Schmp. $32-33^\circ$.

(A 15) 1.194 mg Substanz, 10.906 mg CO_2 , 2.000 mg H_2O

$C_{18}H_{16}$ (232.3)	Ber.	C	93.07	H	6.93
	Gef.	C	93.18	H	7.01

53) γ,γ -Diphenyl-buttersäure-nitril, Lit. 45

54) γ,γ -Diphenyl-buttersäure, Lit. 45

55) 2-Phenyl-tetralon-1, Lit. 45

56) 1-Methyl-2-phenyl-3.4-dihydro-naphthalin

Durch Zutropfen von 18.5 g (130 mmol) Methyljodid zu 2 g feingeschnittenem Lithium in 100 ccm abs. Äther unter Rühren und Eiskühlung wurde eine Methyllithium-Lösung bereitet. Innerhalb von 20 Min. erfolgte ebenfalls unter Rühren und Eiskühlung Zugabe einer Suspension von 22.2 g (100 mmol) 2-Phenyl-tetralon-1 in 200 ccm Äther, wobei eine klare Lösung entstand. Anschliessend wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, in deren Verlauf sich ein farbl. Niederschlag abschied; 30 Min. Kochen unter Rückfluss vervollständigte die Reaktion. Die Hydrolyse erfolgte mit 5n Salzsäure. Die organische Schicht wurde gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand kristallisierte vollständig. Eine kleine Probe schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 78.5° . Mischschmp. und IR-Spektrum unterschieden deutlich vom Ausgangsmaterial (Schmp. 78°); keine OH-Schwingungen im IR.

57) 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin

Die Hauptmenge von 56) wurde, um evtl. noch vorhandenes Carbinol zu dehydratisieren, mit Jod/Xylol behandelt. Die Destillation lieferte 19.2 g eines bei $118^\circ/0.003$ Torr übergehenden, teilweise erstarrenden Produkts in einer Ausbeute von 87% d.Th.

Die Kristallisation des Destillationsgutes aus Methanol lieferte 6.50 g farblose Stäbchen vom Schmp. 84° . Eindampfen der Mutterlauge, erneute Destillation und Behandlung des übergegangenen Öles mit 1.00 g 10proz. Palladiumkohle bei 280° führten zu weiteren 7.20 g reiner, bei 84° schmelzender Substanz. Dieser Körper erwies sich als 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin.

(Mö 26) 3.342 mg Substanz, 11.422 mg CO_2 , 2.010 mg H_2O

$C_{17}H_{14}$ (218.3)	Ber.	C	93.54	H	6.46
	Gef.	C	93.27	H	6.73

1-Methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-naphthalin scheint sich bei der Aufarbeitung disproportioniert zu haben.

58) 1,2-Benzofluoren

Energische Behandlung des 1-Methyl-2-phenyl-naphthalins (10 Stdn. bei 360-380°) mit 10proz. Palladiumkohle führt unter Wasserstoffabspaltung zu 56% 1,2-Benzo-fluoren; Schmp. 183°, der des Pikrats 127° (Lit. 52:188° bzw. 127°) Mol.-Gew. 205 und 230 (Rast), Theorie 216.3.

59) 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin

28.1 g (179 mMol) frisch dest. 1-Methyl-3-amino-naphthalin wurden diazotiert. Die klare gelbe Lösung wurde mit 250 ccm Benzol überschichtet und unter Rühren anteilweise mit 38 g Na-Acetat in 130 ccm Wasser versetzt. Die Gomberg-Reaktion wurde durch 48stdg. Rühren bei Raumtemperatur zu Ende gebracht. Nach Abtrennung saurer und basischer Bestandteile der Benzolschicht wurde destilliert. Es liessen sich 7.75 g (35.5 mMol, 20%) Rohprodukt isolieren; Sdp. 115-125°/0.001 Torr (Badtemp.). Das kristallin erstarrende Destillationsgut liess sich gut aus Methanol reinigen; Schmp. 69°.

(Mö 22) 2.854 mg Substanz, 9.794 mg CO₂, 1.640 mg H₂O

C ₁₇ H ₁₄ (218.3)	Ber.	C	93.54	H	6.46
	Gef.	C	93.65	H	6.43

Bei der Reaktion entstand ein roter Farbstoff, der das Ausschütteln erschwerte und im Destillationsrückstand verblieb.

60) 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

3.14 g (20 mMol) 1-Methyl-2-amino-naphthalin, 4.60 g (20 mMol) 1.5-Dibrom-pentan und 2.12 g (20 mMol) wasserfreie Soda wurden in 12 ccm abs. Toluol 72 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung geschah in der unter 18b) beschriebenen Weise. Es wurden 2.26 g (10 mMol, 50%) tert. Amin vom Sdp. 195-205°/11 Torr (Badtemp.) erhalten. Nach Umlösen aus Methanol zeigten die farbl. Nadeln Schmp. 58.5°.

(Mö 24) 4.262 mg Substanz, 13.330 mg CO₂, 3.270 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₉ N (225.3)	Ber.	C	85.30	H	8.50
	Gef.	C	85.35	H	8.58

61) 1-Methyl-2-fluor-naphthalin

12.6 g (65 mMol) 1-Methyl-2-amino-naphthalin-hydrochlorid wurden mit 4.96 g (72 mMol) Natriumnitrit in 26 ccm (130 mMol) 5n Salzsäure diazotiert. Durch Zusatz von 100 ccm 40proz. Fluoroborsäure zur klaren Lösung wurde das Diazoniumfluoroborat quantitativ ausgefällt. Mit freier Flamme wurde das trockene

Salz zersetzt. Die von sauren und basischen Verunreinigungen befreite Fluorverbindung zeigt Sdp. 106-108°/11 Torr und n_D^{20} 1.5888; mit 7.31 g (46 mMol) betrug die Ausbeute 71% d.Th.

Die farbl. Verbindung hat einen Schmp. von -4°, der sich auch nach Umkristallisation aus Methanol bei tiefer Temperatur nicht änderte. Das in hellgelben Nadeln vom Schmp. 103-104° anfallende Pikrat liess sich nicht umkristallisieren.

62) 1-Methyl-2-chlor-naphthalin

Aus 6.00 g (31 mMol) 1-Methyl-2-amino-naphthalin-hydrochlorid wurden durch Sandmeyer-Reaktion 3.37 g (19.1 mMol) 1-Methyl-2-chlor-naphthalin vom Sdp. 131-133°/11 Torr in 62% d.Th. erhalten; n_D^{20} 1.6308.

63) 1-Methoxy-5-oxy-naphthalin, Lit. 46

64) 9-Brom-phenanthren, Lit. 47

65) 9-Chlor-phenanthren, Lit. 48

66) 9-Amino-phenanthren

72 g (1.84 Mol) Kalium wurden in etwa 1 Ltr. flüssigem Ammoniak bei -34° portionsweise unter Rühren gelöst. Als Katalysator für die Amidbildung diente eine Spatelspitze geglühtes Fe_2O_3 . Nach Zugabe des Kaliums wurde bei einer Innentemperatur von -40° innerhalb von 30 Min. 185 g (720 mMol) 9-Brom-phenanthren zugefügt. Nach einstdg. Reaktionszeit wurde überschussiges Ammoniumchlorid zugesetzt. Beim Aufbewahren über Nacht verdampfte das Ammoniak. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und in Benzol aufgenommen. Nach Zusatz von etwas Methanol als Lösungsvermittler wurde das 9-Amino-phenanthren durch Einleiten von HCl als Hydrochlorid ausgefällt; 127 g (552 mMol, 70 %).

Der Ansatz wurde aus Sicherheitsgründen in 2 Teilen durchgeführt.

67) 9-Fluor-phenanthren, Lit. 49

68) 9-Diäthylamino-phenanthren

Zu 10.3 g (40 mMol) 9-Brom-phenanthren, 16.5 ccm (160 mMol) Diäthylamin in 120 ccm siedendem abs. Äther wurden innerhalb von 7 Stdn. 100 ccm (90 mMol) Lithiumphenyllösung unter Rühren zugetropft. Nach 12stdg. Kochen und Stehen über Nacht wurde hydrolysiert. Die äther. Schicht wurde auf tert. Amin aufgearbeitet. Nach HV-Destillation wurden 8.71 g (35 mMol, 87%) vom Sdp. 150-155°/0.01 Torr erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmp. der farbl. Kristalle von 67° auf 72°.

(A 12) 3.560 mg Substanz, 11.300 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O

2.978 mg Substanz, 0.159 ccm N_2 bei 22° und 701 Torr

$C_{18}H_{19}N$ (249.4)

Ber.	C	86.69	H	7.69	N	5.62
Gef.	C	86.62	H	7.98	N	5.71

69) 9-(α -Picolyl)-phenanthren

Zu 9.31 g (100 mMol) über LiH getrockneten α -Picolins in 100 ccm Äther wurden unter Rühren 93 ccm (110 mMol) Lithiumphenyllösung zugetropft. Die Lösung färbte sich unter Erwärmung dunkelgrün. Nach Zugabe von 10.7 g (50 mMol) 9-Chlor-phenanthren wurden innerhalb 5 Stdn. weitere 100 ccm (120 mMol) Lithiumphenyllösung unter Rühren in der Siedehitze eingetragen. Die Reaktionsmischung stand 14 Stdn. bei Raumtemperatur, bevor hydrolysiert wurde. Die basischen Bestandteile wurden abgetrennt und destilliert. Nach zweimaliger HV-Destillation wurden 7.01 g (26.0 mMol, 52%) 9-(α -Picolyl)-phenanthren vom Sdp. 175-178^o/0.001 Torr isoliert. Der Schmp. der reinen, farbl. Verbindung liegt bei 121^o (aus Methanol).

(Mö 20) 3.464 mg Substanz, 0.168 ccm N₂ bei 23^o und 722 Torr

C ₂₀ H ₁₅ N (269.4)	Ber.	N	5.20	Gef.	N	5.31
---	------	---	------	------	---	------

70) 9-Phenäthynyl-phenanthren

200 mMol Lithium-phenylacetylid wurden aus 180 ccm (200 mMol) Lithiumphenyllösung (bromidhaltig) und 20.4 g (200 mMol) frisch dest. Phenylacetylen in exothermer Reaktion bereitet. 25.7 g (100 mMol) 9-Brom-phenanthren wurden zugefügt und innerhalb 5 Stdn. 100 mMol Lithiumpiperidid in ätherischer Lösung bei Siedehitze eingetropt. Der gelbe Niederschlag des Lithium-phenylacetylids löste sich im Verlauf der Lithiumpiperidid-Zugabe. Die Reaktionsmischung verfärbte sich nach dunkelorange. Nach 12stdg. Stehen erfolgte Hydrolyse. Der Neutralteil enthielt 11.4 g (45 mMol) nicht umgesetztes 9-Brom-phenanthren (45%), das bei 0.005 Torr einen Siedepunkt von etwa 130^o (Badtemp.) zeigte. Im Rückstand fanden sich 4.0 g (25%, bezogen auf umgesetztes 9-Brom-phenanthren) kristallisierter Substanz, die nach Umlösen aus Alkohol zwischen 104-110^o schmolz. Der Schmp. der reinen Substanz liegt bei 115^o.

(A 19) 3.650 mg Substanz, 12.673 mg CO₂, 1.740 mg H₂O

C ₂₂ H ₁₄ (278.4)	Ber.	C	94.93	H	5.07
	Gef.	C	94.75	H	5.33

71) 9-(9-Fluorenyl)-phenanthren

16.6 g (100 mMol) Fluoren, 79.5 ccm (100 mMol) bromidhaltiger Lithiumphenyllösung und 75 ccm Äther ergaben eine dunkelgrüne Lösung von 9-Fluorenyllithium unter Wärmeentwicklung. Nach Zufügen von 10.7 g (50 mMol) 9-Chlor-phenanthren wurden innerhalb 2 Stdn. 75 mMol Lithiumpiperidid, aus Lithiumphenyl und Piperidin in Äther bereitet, unter Rühren in der Siedehitze zugegeben. 12stdg. Stehen bei Raumtemperatur sollte die Reaktion vervollständigen. Bei der Hydrolyse schied sich ein kristalliner, blassgelber Niederschlag ab, der aus 9-(9-Fluorenyl)-phenanthren bestand.

Die Kristalle schmolzen nach Umlösen aus Benzol /Alkohol bei 193-197°. Die Ausbeute betrug 9.65 g (28 mMol, 56%). Durch Einengen der von basischen Bestandteilen befreiten Mutterlauge konnte kein weiteres Fluorenyl-phenanthren gewonnen werden. Die basischen Anteile enthielten 1.42 g (5.5 mMol) 9-Piperidino-phenanthren (11%), das durch Mischschmp. mit einem authent. Präparat identifiziert wurde (114-115°). 9-(9-Fluorenyl)-phenanthren zeigt Reinschmp. 196-198°.

(Mö 23) 3.162 mg Substanz, 10.982 mg CO₂, 1.590 mg H₂O

C ₂₇ H ₁₈ (342.4)	Ber.	C	94.72	H	5.30
	Gef.	C	94.78	H	5.63

C. Kinetische Messungen

a. Fluor-Aromaten und Lithiumphenyl

Die Reaktion



sollte in ihrer Geschwindigkeit verfolgt werden. Dazu wurde die Abnahme des Alkalititers der Lösung - die der des Lithiumphenylgehaltes proportional ist - in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Als Reaktionsgefäß diente ein 100-150 ccm fassender Rundkolben mit seitlichem Stutzen, durch den evakuiert und nach Ausflämmen mit reinstem Stickstoff gefüllt wurde (vgl. J. Sauer, Diss. München 1957). Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurden unter Stickstoffdusche nacheinander Äther und Lithiumphenyllösung eingefüllt. Der Kolben wurde mit einer durchstechbaren Gummikappe verschlossen und 30 Minuten unter Stickstoffdruck bei 20.0° thermostatisiert. Danach wurde die ebenfalls thermostatisierte, ätherische Lösung des Fluoraromaten unter lebhaftem Umschwenken des Reaktionsgefäßes zugegeben. Der Zulauf der Hälfte der Lösung bestimmte die Nullzeit der Reaktion.

Die Proben wurden mittels sorgfältig getrockneter medizinischer Spritzen "Record" von 10 ccm Inhalt nach Durchstechen der Gummikappe genommen. Durch Einspritzen in etwa 50 ccm destilliertes Wasser wurde hydrolysiert, d.h. die Reaktion gestoppt. Die Zeit wurde gemessen, zu der die Hälfte der Probe ausgespritzt war. Der Alkalititer - und damit das noch vorhandene Lithiumphenyl - wurde durch Titrieren mit 0.1N Salzsäure und Methylrot als Indikator bestimmt.

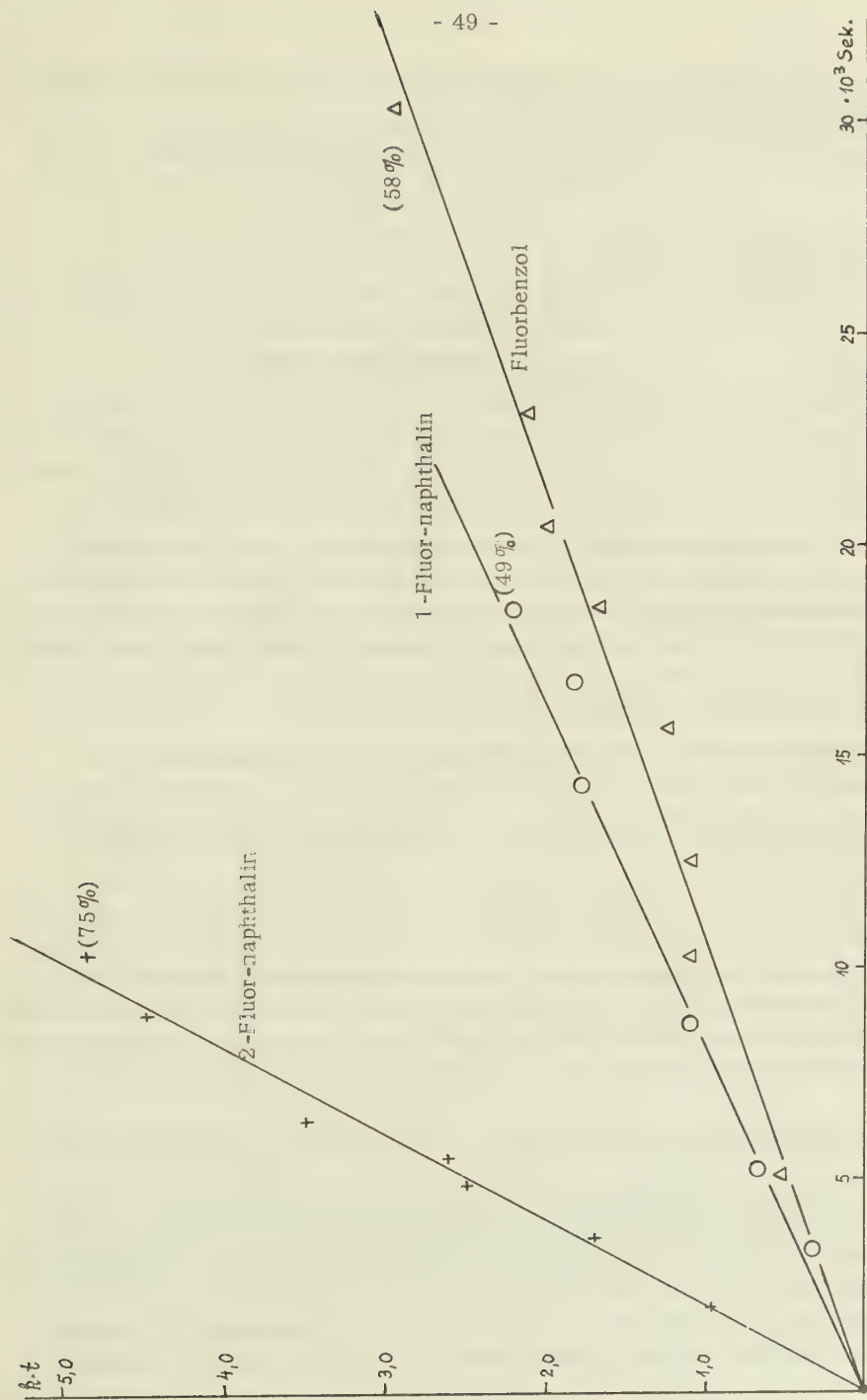


Abb. 5: Reaktionen von Fluoraromaten (0,08m) mit bromidfreiem Lithiumphenyl (0,32m) in Äther bei 200°

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach dem Gesetz für die 2. Reaktionsordnung in der integrierten Form

$$k \cdot t = \frac{V}{B - A} \ln \frac{A(B - x)}{B(A - x)}$$

dabei bedeutet

V = Gesamtvolumen in ccm

A = mMol eingesetzte Fluorverbindung

B = mMol eingesetztes Lithiumphenyl

x = mMol umgesetzte Fluorverbindung

x ergibt sich aus der Differenz zwischen eingesetztem und noch vorhandenem Lithiumphenyl. Die Geschwindigkeitskonstante k lässt sich graphisch durch Auftragen von $k \cdot t$ gegen t ermitteln. Abb. 5 gibt einige Beispiele wieder.

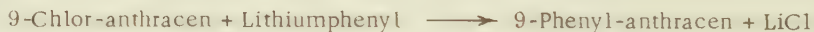
Zum Vergleich der verschiedenen Aromaten wurden, wie schon erwähnt, Standardbedingungen gewählt. Die Konzentration des Lithiumphenyls in der Reaktionslösung war stets 0.32m, die des Fluoraromaten 0.08m, wie es durch entsprechenden Ätherzusatz zu definierten Mengen der Komponenten erreicht wurde.

b. Kinetische Untersuchungen an 9-Chlor-anthracen

Durch potentiometrische Bestimmung des ionogen abgespaltenen Chlors wurden die Reaktionen



und



kinetisch verfolgt. Die Auswertung geschah wie unter a nach dem Gesetz für die 2. Reaktionsordnung (jeweils 9 Messpunkte, Umsatz bis etwa 70% d.Th.). Die Umsetzung wurde in Äther bei 20.0° durchgeführt. Die Konzentration an Lithiumbase war 0.30m, die an 9-Chlor-anthracen 0.03m.

D. Konkurrenzversuche der Addition von Phenyllithium und Lithiumpiperidid

Die quantitative Bestimmung der Produkte in den Konkurrenzversuchen geschah mit Hilfe der IR-Analyse am Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21. Vermessen wurden ein- bis dreiproz. Lösungen in Cyclohexan, wenn nicht anders angegeben, in der Fix-Kuvette mit Schichtdicke 0.2 mm; in gleicher Schichtdicke wurde im Vergleichsstrahl mit Lösungsmittel kompensiert. Mit Lösungen bekannter Konzentration an Vergleichssubstanz wurden Eichkurven aufgestellt,

wobei die Konzentration der zu untersuchenden Lösung von beiden Seiten her eingegrenzt wurde. Die Durchlässigkeit von Null bis zur Basistangente wurde durch die Durchlässigkeit von Null bis zur Bandenspitze dividiert und der Logarithmus dieses Quotienten gegen die Konzentration graphisch aufgetragen.

Wurden für eine Substanz mehrere Banden vermessen, so diente der Mittelwert dieser Bestimmungen für die Berechnung der Konkurrenzkonstanten. Die Einzelwerte wichen bei den Phenyl-Aromaten um 1-3%, bei den Piperidino-Aromaten um 3-5% von diesem Mittelwert ab.

Die Reaktionsprodukte in den Konkurrenzversuchen enthielten als Verunreinigung bzw. als Nebenprodukte Biphenyl (aus der Lithiumphenyllösung) und die durch Reduktion der jeweiligen Halogenverbindung entstandenen Aromaten.

Unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden die Versuche im 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer (Quecksilberschluss) und Intensivkühler durchgeführt. Stets wurde die Halogenverbindung als letzte Komponente, in wenig Äther gelöst, zur siedenden, ätherischen Lösung der Lithiumbasen zugefügt. Nach mehrstündiger bis mehrtägiger Reaktionszeit wurde unter Eiskühlung hydrolysiert. Die ätherische Schicht wurde zusammen mit dem Waschäther der wässrigen Phase mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Die Aufarbeitung der Versuche geschah in zweierlei Weise:

Nach dem Trocknen wurde die Hauptmenge des Äthers über eine wirksame Kolonne abdestilliert und überschüssiges Piperidin bis zu einer Badtemperatur von 160° bei Normaldruck entfernt. Der Rückstand wurde 30-45 Min. im Wasserstrahlvakuum bei 60° gehalten, um Piperidin restlos zu entfernen, und anschließend destilliert. Die Auftrennung des Destillationsproduktes, das in spektralreinem Cyclohexan aufgenommen wurde, in basische und neutrale Anteile erfolgte durch fünfmaliges Ausschütteln mit 5n Salzsäure. Die salzsauren Auszüge wurden mit Cyclohexan gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Mit Ätzkali konnte das Amin wieder freigesetzt werden; es wurde ebenfalls in Cyclohexan aufgenommen. Die gewaschenen Cyclohexanlösungen der Kohlenwasserstoffe und der Amine dienten nach Trocknen mit Ätzkali zur IR-spektroskopischen Bestimmung der Produkte (Versuche 5-12, 15-21, 28).

Bei den Versuchen 1-4, 13-14, 22-27 und 29-32 wurde die Säuretrennung schon nach der Hydrolyse vorgenommen. Zur Aufnahme der neutralen und basischen Produkte diente Äther. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des Piperidins wie oben wurden die Phenyl- und Piperidino-Aromaten destilliert, in Cyclohexan gelöst und der IR-Analyse unterworfen.

a. 1-Methyl-2-fluor-naphthalin

Die Reaktionsmischung wurde 89 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Neutrale und basische Produkte gingen etwa bei 120-140° (Badtemp.)/0.001 Torr über. Das aus der Lithiumphenyllösung eingeschleppte biphenyl konnte zum grössten Teil als Vorlauf bei 85° (Badtemp.)/0.001 Torr abgetrennt werden. 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin und 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin wurden in Cyclohexan mit den Banden bei 807 bzw. 996 cm^{-1} durch IR-Analyse quantitativ erfasst. Das neutrale Destillationsgut wurde in Cyclohexan auf 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin hin untersucht (Bande bei 816 cm^{-1}). Ein definierter Teil der Cyclohexanlösung wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand destilliert und in Tetrachlorkohlenstoff der IR-Analyse unterworfen. Die Messbande für 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin lag bei 877 cm^{-1} .

Versuch 1

Ansatz: 150 mMol (115.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9.2 ccm) Piperidin
10 mMol (1.60 g) 1-Methyl-2-fluor-naphthalin
180 ccm Äther

Ausbeute: 1.53 g Neutralteil, roh, enthalten

0.440 g = 2.02 mMol 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin;

0.874 g = 4.00 mMol 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin;

0.62 g Basenanteil, roh, enthalten

0.068 g = 0.32 mMol 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

0.280 g = 1.25 mMol 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin

Versuch 2

Ansatz: 150 mMol (115.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6.4 ccm) Piperidin
10 mMol (1.60 g) 1-Methyl-2-fluor-naphthalin
180 ccm Äther

Ausbeute: 1.77 g Neutralteil, roh, enthalten

0.543 g = 2.49 mMol 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin

1.081 g = 4.96 mMol 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin

0.34 g Basenanteil, roh, enthalten

0.046 g = 0.21 mMol 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

0.170 g = 0.76 mMol 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin

b. o-Fluor-toluol

Die Reaktionsdauer betrug hier 89 Stdn. bei Siedetemperatur des Äthers. Die Produkte destillierten im Bereich von 110-140⁰ (Badtemp.)/11 Torr. Zur Bestimmung von 2-Methyl-biphenyl und 3-Methyl-biphenyl dienten die IR-Banden bei 725 bzw. 790 cm⁻¹, für 2- und 3-Piperidino-toluol die bei 719 bzw. 950 cm⁻¹. Lösungsmittel war Cyclohexan.

Versuch 3

Ansatz: 150 mMol (115.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9.2 ccm) Piperidin
10 mMol (1.10 g) o-Fluor-toluol
180 ccm Äther

Ausbeute: 1.42 g Neutralteil, roh, enthalten

0.397 g = 2.36 mMol 2-Methyl-biphenyl

0.853 g = 5.08 mMol 3-Methyl-biphenyl

0.64 g Basenanteil, roh, enthalten

0.085 g = 0.49 mMol 2-Piperidino-toluol

0.225 g = 1.28 mMol 3-Piperidino-toluol

Versuch 4

Ansatz: 150 mMol (115.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6.4 ccm) Piperidin
10 mMol (1.10 g) o-Fluor-toluol
180 ccm Äther

Ausbeute: 1.54 g Neutralteil, roh, enthalten

0.438 g = 2.60 mMol 2-Methyl-biphenyl

1.045 g = 6.22 mMol 3-Methyl-biphenyl

0.37 g Basenanteil, roh, enthalten

0.050 g = 0.29 mMol 2-Piperidino-toluol

0.124 g = 0.71 mMol 3-Piperidino-toluol

c. 9-Chlor-phenanthren

Hydrolysiert wurde nach zweistündigem Kochen der Reaktionsmischung unter Rückfluss und Stehen über Nacht. Das Produktgemisch destillierte im HV gegen 150⁰ (Badtemp.)/0.001 Torr, nachdem bei 80-90⁰ der grösste Teil des Biphenyls entfernt worden war. Nach Säuretrennung liess sich das 9-Phenyl-phenanthren

mittels der Banden bei 700 und 745 cm^{-1} , 9-Piperidino-phenanthren mittels derer bei 728 und 768 cm^{-1} IR-spektroskopisch bestimmen.

Versuch 5

Ansatz: 200 mMol (181.7 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidhaltig
100 mMol (10.0 ccm) Piperidin
10 mMol (1.945 g) 9-Fluor-phenanthren
150 ccm Äther

Ausbeute: 1.962 g Rohprodukt enthalten

1.370 g = 5.40 mMol 9-Phenyl-phenanthren
0.141 g = 0.54 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 6

Ansatz: 200 mMol (181.7 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidhaltig
50 mMol (5.0 ccm) Piperidin
10 mMol (1.962 g) 9-Fluor-phenanthren
150 ccm Äther

Ausbeute: 2.089 g Rohprodukt enthalten

1.710 g = 6.73 mMol 9-Phenyl-phenanthren
0.067 g = 0.26 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 7

Ansatz: 200 mMol (190.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidhaltig
160 mMol (15.9 ccm) Piperidin
9.2 mMol (1.962 g) 9-Chlor-phenanthren
150 ccm Äther

Ausbeute: 1.819 g Rohprodukt enthalten

0.592 g = 2.33 mMol 9-Phenyl-phenanthren
0.318 g = 1.22 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 8

Ansatz: 200 mMol (172.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
130 mMol (12.9 ccm) Piperidin
9.2 mMol (1.958 g) 9-Chlor-phenanthren
150 ccm Äther

Ausbeute: 2.329 g Rohprodukt enthalten

1.304 g = 5.13 mMol 9-Phenyl-phenanthren

0.258 g = 0.99 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 9

Ansatz: 185.5 mMol (168.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

114 mMol (11.3 ccm) Piperidin

10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren

210 ccm Äther

Ausbeute: 2.481 g Rohprodukt enthalten

1.535 g = 6.04 mMol 9-Phenyl-phenanthren

0.217 g = 0.83 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 10

Ansatz: 207.5 mMol (188.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

105 mMol (10.4 ccm) Piperidin

15 mMol (3.20 g) 9-Chlor-phenanthren

215 ccm Äther

Ausbeute: 4.100 g Rohprodukt enthalten

2.794 g = 11.0 mMol 9-Phenyl-phenanthren

0.261 g = 1.00 mMol 9-Piperidino-phenanthren

Versuch 11

Ansatz: 230.5 mMol (209.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

100 mMol (9.9 ccm) Piperidin

15 mMol (3.20 g) 9-Chlor-phenanthren

240 ccm Äther

Ausbeute: 3.843 g Rohprodukt enthalten

2.794 g = 11.0 mMol 9-Phenyl-phenanthren

0.196 g = 0.75 mMol 9-Piperidino-phenanthren

d. o-Fluoranisol

Die Reaktionszeit betrug 7 Stdn. bei Siedetemperatur und 16 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Reaktionsprodukte 3-Phenyl-anisol und 3-Piperidino-anisol destillierten im Siedeintervall 110-130⁰/1 Torr. Für die Phenylverbindung wurden die Banden bei 1179, 1225 und 1300 cm⁻¹ im IR-Spektrum vermessen, für die Piperidinoverbindung die bei 1170 und 1210 cm⁻¹.

Versuch 12

Ansatz: 161 mMol (155 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
100 mMol (9.9 ccm) Piperidin
10 mMol (1.26 g) o-Fluor-anisol
155 ccm Äther

Ausbeute: 0.768 g = 4.17 mMol 3-Phenyl-anisol
0.403 g = 2.11 mMol 3-Piperidino-anisol

Versuch 13

Ansatz: 135 mMol (115.0 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
75 mMol (7.4 ccm) Piperidin
10 mMol (1.26 g) o-Fluor-anisol
155 ccm Äther

Ausbeute: 1.16 g Neutralteil, roh, enthalten
0.790 g = 4.29 mMol 3-Phenyl-anisol
1.14 g Basenteil, roh, enthalten
0.375 g = 1.96 mMol 3-Piperidino-anisol

Versuch 14

Ansatz: 135 mMol (115.0 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
67 mMol (6.6 ccm) Piperidin
10 mMol (1.26 g) o-Fluor-anisol
155 ccm Äther

Ausbeute: 1.36 g Neutralteil, roh, enthalten
0.893 g = 4.85 mMol 3-Phenyl-anisol
1.01 g Basenanteil, roh, enthalten
0.316 g = 1.65 mMol 3-Piperidino-anisol

Versuch 15

Ansatz: 124 mMol (116 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
54 mMol (5.3 ccm) Piperidin
8 mMol (1.01 g) o-Fluor-anisol
130 ccm Äther

Ausbeute: 2.29 g Rohprodukt enthalten
0.718 g = 3.90 mMol 3-Phenyl-anisol
0.239 g = 1.25 mMol 3-Piperidino-anisol

e. 1.4-Dimethoxy-2-chlor-benzol

Bei diesen Konkurrenzversuchen betrug die Reaktionszeit 4 Stdn. bei Siedetemperatur. Die Reaktionsprodukte 1.4-Dimethoxy-2-phenyl-benzol und 1.4-Dimethoxy-2-piperidino-benzol gingen bei 100 bis 130°/0.01 Torr über. Bei der IR-Analyse wurden für den Phenylkörper die Banden bei 1055 und 1180 cm^{-1} , für den Piperidinokörper die bei 1205 und 1510 cm^{-1} vermessen.

Versuch 16

Ansatz: 161 mMol (155 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
100 mMol (9,9 ccm) Piperidin
10 mMol (1.73 g) 1.4-Dimethoxy-2-chlor-benzol
155 ccm Äther

Ausbeute: 2,82 g Rohprodukt enthalten

1.140 g = 5.33 mMol 1.4-Dimethoxy-2-phenyl-benzol
0.833 g = 3.76 mMol 1.4-Dimethoxy-2-piperidino-benzol

Versuch 17

Ansatz: 161 mMol (155 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
71 mMol (7,0 ccm) Piperidin
10 mMol (1.73 g) 1.4-Dimethoxy-2-chlor-benzol
155 ccm Äther

Ausbeute: 2,75 g Rohprodukt enthalten

1.185 g = 5.54 mMol 1.4-Dimethoxy-2-phenyl-benzol
0.650 g = 2.94 mMol 1.4-Dimethoxy-2-piperidino-benzol

f. o-Fluor-dimethylanilin

Die Fluorverbindung wurde in die siedende Lösung der Lithiumbasen eingetragen. Nach 19stdg. Kochen der Lösung unter Rückfluss und 31stdg. Stehen bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert. Der Ätherschicht und dem Waschäther der wässrigen Phase wurden die basischen Anteile durch dreimaliges Ausschütteln mit insgesamt 55 ccm 6n Salzsäure entzogen. Das durch Alkali wieder freigesetzte Amin wurde in Äther aufgenommen, die wässrige Schicht zweimal nachgeäthert. Nach Trocknen über Ätzkali wurde der grösste Teil des Äthers über eine wirksame Kolonne, der Rest zusammen mit dem überschüssigen Piperidin unter Normaldruck bei einer Badtemperatur von 180° abdestilliert. Von den Reaktionsprodukten, die bei 95-120°/0.001 Torr übergingen, konnte das 3-Phenyl-dimethylanilin durch Vermessung der Banden bei 776 und 955 cm^{-1} , das 3-Piperidino-dimethylanilin über diejenigen bei 1128 und 1388 cm^{-1} IR-spektroskopisch bestimmt werden.

Eine Säuretrennung konnte hier nicht vorgenommen werden, da beide Produkte eine basische Gruppe enthalten. Von dem Produktgemisch wurden etwa 150 mg, gelöst in 2 ccm Cyclohexan, zur Analyse gebracht. Die Eichkurven wurden mit Mischungen ähnlicher Zusammensetzung aufgestellt.

Versuch 18

Ansatz: 150 mMol (122 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9.2 ccm) Piperidin
10 mMol (1.39 g) o-Fluor-dimethylanilin
175 ccm Äther

Ausbeute: 2.01 g Rohprodukt enthalten

0.960 g = 4.87 mMol 3-Phenyl-dimethylanilin
0.608 g = 2.98 mMol 3-Piperidino-dimethylanilin

Versuch 19

Ansatz: 150 mMol (127.2 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
66 mMol (6.5 ccm) Piperidin
10 mMol (1.39 g) o-Fluor-dimethylanilin
173 ccm Äther

Ausbeute: 2.08 g Rohprodukt enthalten

1.120 g = 5.68 mMol 3-Phenyl-dimethylanilin
0.449 g = 2.20 mMol 3-Piperidino-dimethylanilin

g. m-Chlor-benztrifluorid

Die Reaktionszeit betrug 4 Stdn. bei Siedetemperatur und 14 Stdn. bei Raumtemperatur. Das Produktgemisch destillierte bei 100-120°/11 Torr. 3-Phenyl-benztrifluorid und 3-Piperidino-benztrifluorid wurden, nachdem sie durch Säurebehandlung getrennt worden waren, mittels der Banden bei 800 und 1045 cm⁻¹, bzw. der bei 939 cm⁻¹ durch IR-Analyse erfasst.

Versuch 20

Ansatz: 150 mMol (122 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9.2 ccm) Piperidin
10 mMol (1.81 g) m-Chlor-benztrifluorid
175 ccm Äther

Ausbeute: 2.22 g Rohprodukt enthalten

0.583 g = 2.63 mMol 3-Phenyl-benztrifluorid
0.284 g = 1.24 mMol 3-Piperidino-benztrifluorid

Versuch 21

Ansatz: 150 mMol (127.2 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6.4 ccm) Piperidin
10 mMol (1.81 g) m-Chlor-benzotrifluorid
173 ccm Äther

Ausbeute: 2.16 g Rohprodukt enthalten

1.032 g = 4.65 mMol 3-Phenyl-benzotrifluorid

0.252 g = 1.10 mMol 3-Piperidino-benzotrifluorid

h. Fluor-p-xylol

112 Stdn. wurde die Reaktionsmischung bei Siedetemperatur gehalten. Die durch Säurebehandlung getrennten Produkte siedeten im Bereich von 110-140° (Badtemp.)/11 Torr. Für die IR-spektroskopische Analyse von 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol wurden die Banden bei 771 und 807 cm^{-1} gewählt, für 1.4-Dimethyl-2-piperidino-benzol die bei 804 cm^{-1} .

Versuch 22

Ansatz: 150 mMol (123.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9.2 ccm) Piperidin
10 mMol (1.24 g) Fluor-p-xylol
180 ccm Äther

Ausbeute: 1.64 g Neutralteil, roh, enthalten

1.620 g = 8.90 mMol 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol

0.49 g Basenanteil, roh, enthalten

0.146 g = 0.77 mMol 1.4-Dimethyl-2-piperidino-benzol

Versuch 23

Ansatz: 150 mMol (123.5 ccm) Lithiumphenyl, bromidfrei
65 mMol (6.4 ccm) Piperidin
10 mMol (1.24 g) Fluor-p-xylol
180 cm Äther

Ausbeute: 1.76 g Neutralteil, roh, enthalten

1.745 g = 9.59 mMol 1.4-Dimethyl-2-phenyl-benzol

0.35 g Basenanteil, roh, enthalten

0.078 g = 0.41 mMol 1.4-Dimethyl-2-piperidino-benzol

i. 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol

Nach 16tägigem Kochen unter Rückfluss wurde die Reaktion gestoppt. Der Aminanteil siedete bei $110^{\circ}/0.3$ Torr. In der neutralen Fraktion wurde das von $90-120^{\circ}/0.5$ Torr übergehende Produkt analysiert. 1,4-Di-tert.-butyl-2-phenyl-benzol wurde mit der Bande bei 701 cm^{-1} , 1,4-Di-tert.-butyl-2-piperidino-benzol mit der bei 823 cm^{-1} analysiert.

Versuch 24

Ansatz: 150 mMol (160 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9,2 ccm) Piperidin
10 mMol (2,25 g) 1,4-Di-tert.-butyl-2-chlor-benzol
140 ccm Äther

Ausbeute: 0,350 g = 1,32 mMol 1,4-Di-tert.-butyl-2-phenyl-benzol
0,116 g = 0,43 mMol 1,4-Di-tert.-butyl-2-piperidino-benzol

j. o-Chlor-toluol

Die Durchführung der Versuche, ihre Aufarbeitung und Analyse geschah wie bei o-Fluor-toluol. Lediglich an Stelle der gestörten Bande bei 725 cm^{-1} wurde für die IR-Analyse von o-Piperidino-toluol die bei 923 cm^{-1} gewählt.

Versuch 25

Ansatz: 150 mMol (118 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9,2 ccm) Piperidin
10 mMol (1,27 g) o-Chlor-toluol
180 ccm Äther

Ausbeute: 0,93 g Neutralteil, roh, enthalten

0,282 g = 1,68 mMol 2-Methyl-biphenyl

0,503 g = 2,99 mMol 3-Methyl-biphenyl

0,62 g Basenanteil, roh, enthalten

0,102 g = 0,58 mMol 2-Piperidino-toluol

0,178 g = 1,02 mMol 3-Piperidino-toluol

Versuch 26

Ansatz: 150 mMol (118 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6,4 ccm) Piperidin
10 mMol (1,27 g) o-Chlor-toluol
180 ccm Äther

Ausbeute: 1,11 g Neutralteil, roh, enthalten

0.417 g = 2.48 mMol 2-Methyl-biphenyl

0.597 g = 3.55 mMol 3-Methyl-biphenyl

0,45 g Basenanteil, roh, enthalten

0.081 g = 0.46 mMol 2-Piperidino-toluol

0.094 g = 0.54 mMol 3-Piperidino-toluol

k. 1,4-Dimethyl-2-chlor-benzol

Ausführung und Aufarbeitung der Versuche wie bei der entsprechenden Fluor-
verbindung. Eine potentiometrische Bestimmung des gebildeten Chlorids zeigte,
dass das Chlor-p-xylol quantitativ umgesetzt war.

Versuch 27

Ansatz: 150 mMol (132.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

93 mMol (9.2 ccm) Piperidin

10 mMol (1.41 g) 1,4-Dimethyl-2-chlor-benzol

165 ccm Äther

Ausbeute: 1.01 g Neutralteil, roh, enthalten

0.732 g = 4.02 mMol 1,4-Dimethyl-2-phenyl-benzol

0.72 g Basenanteil, roh, enthalten

0.235 g = 1.24 mMol 1,4-Dimethyl-2-piperidino-benzol

Versuch 28

Ansatz: 150 mMol (120 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

65 mMol (6.4 ccm) Piperidin

10 mMol (1.41 g) 1,4-Dimethyl-2-chlor-benzol

180 ccm Äther

Ausbeute: 1.84 g Rohprodukt enthalten

0.868 g = 4.77 mMol 1,4-Dimethyl-2-phenyl-benzol

0.151 g = 0.80 mMol 1,4-Dimethyl-2-piperidino-benzol

1. 1-Methyl-2-chlor-naphthalin

Die Reaktionsbedingungen für diese Verbindung waren denen für 1-Methyl-
2-fluor-naphthalin gleich. Die IR-Analyse der Produkte erfolgte mit den dort
angegebenen Banden.

Versuch 29

Ansatz: 150 mMol (118 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9,2 ccm) Piperidin
8 mMol (1,41 g) 1-Methyl-2-chlor-naphthalin
180 ccm Äther

Ausbeute: 0,51 g Neutralteil, roh, enthalten

0,209 g = 0,96 mMol 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin

0,078 g = 0,36 mMol 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin

0,86 g Basenanteil, roh, enthalten

0,571 g = 2,53 mMol 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

~ 0,25 mMol 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin

Versuch 30

Ansatz: 150 mMol (118 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6,4 ccm) Piperidin
9 mMol (1,59 g) 1-Methyl-2-chlor-naphthalin
180 ccm Äther

Ausbeute: 0,79 g Neutralteil, roh, enthalten

0,417 g = 1,89 mMol 1-Methyl-2-phenyl-naphthalin

0,099 g = 0,45 mMol 1-Methyl-3-phenyl-naphthalin

0,70 g Basenanteil, roh, enthalten

0,482 g = 2,14 mMol 1-Methyl-2-piperidino-naphthalin

~ 0,21 mMol 1-Methyl-3-piperidino-naphthalin

m. 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin

Nach einer Reaktionsdauer von 110 Stdn. bei Siedetemperatur des Äthers wurden 95 und 97% d.Th. an ionogen abgespaltenem Chlor gefunden. Das Phenylierungsprodukt und Piperidinderivat destillierten zwischen 135 und 145° (Badtemp.) 0,001 Torr. 1,4-Dimethyl-2-phenyl-naphthalin wurde mit den Banden bei 1030 und 784 cm^{-1} , 1,4-Dimethyl-2-piperidino-naphthalin mit den bei 991, 1101 und 1212 cm^{-1} quantitativ bestimmt.

Versuch 31

Ansatz: 150 mMol (132,5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
93 mMol (9,2 ccm) Piperidin
10 mMol (1,91 g) 1,4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin
165 ccm Äther

Ausbeute: 0.63 g Neutralteil, roh enthalten

0.289 g = 1.24 mMol 1.4-Dimethyl-2-phenyl-naphthalin

1.24 g Basenanteil, roh enthalten

0.676 g = 2.83 mMol 1.4-Dimethyl-2-piperidino-naphthalin

Versuch 32

Ansatz: 150 mMol (132.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

65 mMol (6.4 ccm) Piperidin

10 mMol (1.91 g) 1.4-Dimethyl-2-chlor-naphthalin

165 ccm Äther

Ausbeute: 0.93 g Neutralteil, roh enthalten

0.415 g = 1.79 mMol 1.4-Dimethyl-2-phenyl-naphthalin

0.94 g Basenanteil, roh enthalten

0.466 g = 1.95 mMol 1.4-Dimethyl-2-piperidino-naphthalin.

E. Die Nucleophilitätsskala gegenüber Phenanthrin-(9.10)

Das aus 9-Chlor-phenanthren erzeugte Arin wurde mit einem Überschuss zweier konkurrierender Lithiumbasen zu 9-substituierten Phenanthren-Derivaten umgesetzt.

Zu bromidfreiem Lithiumphenyl (n-Butyllithium) in Äther wurden definierte Mengen der in die Lithiumbasen zu überführenden Substanzen zugefügt, wobei stets exotherme Reaktion beobachtet wurde. Der Zusatz weiteren Äthers brachte die Gesamtkonzentration der Lithiumbasen auf 0.5m. Mit dem Einbringen von 9-Chlor-phenanthren wurde der Konkurrenzversuch gestartet. Nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluss wurde die Reaktion durch Hydrolyse gestoppt. Mit 5n Salzsäure liessen sich die Reaktionsprodukte trennen. Sie wurden in Äther aufgenommen und mit Ätzkali getrocknet. Nach Entfernen des Äthers über eine Kolonne wurde der Rückstand 30 Min. im Wasserstrahlvakuum auf 60-70° erhitzt. Bei der anschließenden HV-Destillation wurden sowohl im Neutral- wie im Basenanteil die bis 110° (Badtemp.) flüchtigen Verbindungen als Vorlauf abgetrennt. Die erwarteten Phenanthrenabkömmlinge wurden trotz ihres relativ hohen Siedepunktes destilliert, in einem geeigneten Lösungsmittel - meist Cyclohexan - gelöst und durch IR-Analyse quantitativ bestimmt.

a. n-Butyllithium und α -Picolylithium

Wegen der Gefahr einer Ätherspaltung durch n-Butyllithium wurde die Reaktion unter Eiskühlung durchgeführt, Dauer 3 Stdn. 9-Butyl-phenanthren ging bei

120-140° (Badtemp.)/0.001 Torr, 9-[α -Picolyl]-phenanthren bei etwa 170 bis 195°/0.001 Torr über. Der Kohlenwasserstoff wurde in Cyclohexan mit den IR-Banden bei 725 und 745 cm^{-1} , das Amin in p-Xylol mit der bei 725 cm^{-1} vermessen.

Versuch 33

Ansatz: 200 mMol (162.5 ccm) n-Butyllithiumlösung, bromidfrei
100 mMol (9.31 g) α -Picolin
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
240 ccm Äther

Ausbeute: 1.36 g Neutralteil, roh, enthalten

1.001 g = 4.28 mMol 9-Butyl-phenanthren

2.56 g Basenanteil, roh, enthalten

1.067 g = 3.96 mMol 9-[α -Picolyl]-phenanthren

Versuch 34

Ansatz: 170 mMol (138.5 ccm) n-Butyllithium, bromidfrei
70 mMol (6.51 g) α -Picolin
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
200 ccm Äther

Ausbeute: 1.18 g Neutralteil, roh, enthalten

1.015 g = 4.34 mMol 9-Butyl-phenanthren

1.89 g Basenanteil, roh, enthalten

1.030 g = 3.83 mMol 9-[α -Picolyl]-phenanthren

b. α -Picolyllithium und Phenyllithium

Die Reaktionszeit betrug 1 Stde. bei Siedetemperatur des Äthers und 14 Stdn. bei Raumtemperatur. Das Amin siedete bei etwa 180° (Badtemp.)/0.001 Torr, das Phenylierungsprodukt bei 140-160° im HV. 9-Phenyl-phenanthren wurde in Cyclohexan, 9-[α -Picolyl]-phenanthren in p-Xylol IR-spektroskopisch vermessen. Die Banden lagen bei 700 bzw. 725 cm^{-1} .

Versuch 35 und 36

Ansatz: 130 mMol (107 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
65 mMol (6.05 g) α -Picolin
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
155 ccm Äther

Ausbeute: 1,00 g Neutralteil, roh, enthalten

0.235 g = 0.92 mMol 9-Phenyl-phenanthren

1.56 g Basenanteil, roh, enthalten

1.205 g = 4.48 mMol 9-[α -Picolyl]-phenanthren

bzw. 0.89 g Neutralteil, roh, enthalten

0.210 g = 0.83 mMol 9-Phenyl-phenanthren

1.70 g Basenanteil, roh, enthalten

1.205 g = 4.48 mMol 9-[α -Picolyl]-phenanthren

c. Phenyllithium und Lithiumpiperidid

Diese Versuche sind auf S. 53-55 beschrieben: Versuchs-Nr. 5-11

d. 9-Fluorenyllithium und Lithiumpiperidid

Nach einstündigem Kochen der ätherischen Reaktionslösung erfolgte die Hydrolyse. Nach Säuretrennung wurde das Amin wie oben beschrieben aufgearbeitet (Sdp. 155°/0.001 Torr) und mit den IR-Banden bei 728 und 768 cm⁻¹ quantitativ bestimmt. Der neutrale Anteil wurde nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Im Hochvakuum wurden alle bis 150° (Badtemp.) flüchtigen Bestandteile, wie überschüssiges Fluoren und Phenanthren, als Vorlauf abgetrennt. Der Rückstand wurde fein zerdrückt und mit Alkohol 30 Min. ausgekocht. Die schwerlösliche Verbindung wurde ausgewogen und durch Mischschmp. mit einem authent. Präparat als 9-[9-Fluorenyl]-phenanthren identifiziert. Die Löslichkeit in Alkohol wurde berücksichtigt.

Versuch 37 und 38

Ansatz: 150 mMol (123.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei

75 mMol (12.5 g) Fluoren

75 mMol (7.4 ccm) Piperidin

10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren

180 ccm Äther

Ausbeute: 1.173 g = 3.43 mMol 9-[9-Fluorenyl]-phenanthren

0.60 g Basenanteil, roh, enthalten

0.490 g = 1.88 mMol 9-Piperidino-phenanthren

bzw.

1.078 g = 3.15 mMol 9-[9-Fluorenyl]-phenanthren

0.58 g Basenanteil, roh, enthalten

0.468 g = 1.79 mMol 9-Piperidino-phenanthren

e. 9-Fluorenyllithium und Lithiumdiäthylamid

Für die Ausführung dieser Versuche gelten die unter d angegebenen Bedingungen. Die IR-Messbanden für 9-Diäthylamino-phenanthren lagen bei 728 und 768 cm^{-1} .

Versuch 39

Ansatz: 150 mMol (122 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
75 mMol (7.7 ccm) Diäthylamin
75 mMol (12.5 g) Fluoren
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
180 ccm Äther

Ausbeute: 0.448 g = 1.31 mMol 9-[9-Fluorenyl]-phenanthren

0.50 g Basenanteil, roh enthalten

0.269 g = 1.08 mMol 9-Diäthylamino-phenanthren

Versuch 40

Ansatz: 150 mMol (122 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
100 mMol (10.3 ccm) Diäthylamin
50 mMol (8.31 g) Fluoren
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
180 ccm Äther

Ausbeute: 0.234 g = 0.69 mMol 9-[9-Fluorenyl]-phenanthren

0.74 g Basenanteil, roh enthalten

0.443 g = 1.78 mMol 9-Diäthylamino-phenanthren

f. Lithium-N-methylanilid und Lithiumdiäthylamid

Die Reaktionslösung wurde hier 1 Stde. bei Siedetemperatur des Äthers und 14 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Die Säuretrennung erfolgte mit 3n Salzsäure. 9-[N-Methylanilino]-phenanthren blieb als schwach basische Verbindung in der neutralen Phase. Seine quantitative Erfassung wurde in Cyclohexan mit der Bande bei 768 cm^{-1} vorgenommen. Das Spektrum zeigte einen relativ hohen Gehalt des Neutralteiles an Phenanthren an. 9-Diäthylamino-phenanthren wurde mit den Banden bei 728 und 768 cm^{-1} analysiert.

Versuch 41

Ansatz: 150 mMol (128.5 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidfrei
75 mMol (7.7 ccm) Diäthylamin
75 mMol (8.03 g) N-Methylanilin
10 mMol (2.13 g) 9-Chlor-phenanthren
180 ccm Äther

Ausbeute: 0.68 g Neutralteil, roh enthalten

0.173 g = 0.61 mMol 9-[N-Methylanilino]-phenanthren

0.85 g Basenanteil, roh enthalten

0.694 g = 2.79 mMol 9-Diäthylamino-phenanthren

g. Lithiumphenylacetylid und Lithiumpiperidid

Bei Verwendung von bromidfreiem Lithiumphenyl konnte keine homogene Lösung der Lithiumbasen erhalten werden. Die mit bromidhaltigem Lithiumphenyl angesetzte Reaktionslösung liess ich 1 Stde. unter Rückfluss kochen und arbeitete nach 14 Stdn. bei Raumtemperatur auf. Mit den Banden bei 724 und 762 cm^{-1} wurde [9-Phenanthryl]-phenyl-acetylen (Siedegrenzen etwa 185-195 $^{\circ}$ (Badtemp.) / 0.001 Torr), mit den bei 728 und 768 cm^{-1} 9-Piperidino-phenanthren (Sdp. $\sim$ 155 $^{\circ}$ /0.001 Torr) vermessen.

Versuch 42

Ansatz: 200 mMol (168 ccm) Lithiumphenyllösung, bromidhaltig
100 mMol (9.9 ccm) Piperidin
100 mMol (10.2 g) Phenylacetylen
15 mMol (3.19 g) 9-Chlor-phenanthren
150 ccm Äther

Ausbeute: 0.34 g Neutralteil, roh enthalten

0.163 g = 0.57 mMol [9-Phenanthryl]-phenyl-acetylen

1.37 g Basenanteil, roh enthalten

1.112 g = 4.26 mMol 9-Piperidino-phenanthren.

h. Anthracen bzw. Furan und Lithiumpiperidid

1. Zu 2.57 g (10 mMol) 9-Brom-phenanthren, 5.35 g (30 mMol) Anthracen und 130 ccm absolutem Tetrahydrofuran wurden innerhalb von 12 Stunden unter Rühren 20 mMol Lithiumpiperidid (aus Piperidin und Lithiumphenyl) in der Siedehitze zugetropft. Nach 14stdg. Stehen bei Raumtemperatur wurden Äther und Tetrahydrofuran unter Rühren abdestilliert. Basische Reaktionsprodukte liessen sich durch mehrmaliges Ausschütteln aus der heissen Lösung des Rückstandes mit insgesamt 30 ccm konz. Salzsäure entfernen. Die Xylollösung wurde gewaschen und nach dem Trocknen mit Ätzkali 10 Min. mit 3.24 g = 33 mMol Maleinsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht. Das z.T. schon in der Hitze ausfallende Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Anthracen wurde durch Kochen mit 40proz. Kalilauge in das wasserlösliche Salz der entsprechenden Dicarbonsäure

übergeführt. Aus der Xyloischiicht konnte nur eine Spur nicht umgesetzten Anthracens, nicht aber das erwartete Dibenz-triptycen, isoliert werden. Die Ausbeute an 9-Piperidino-phenanthren betrug laut IR-Analyse 72% d.Th.

2. Zu der klaren Lösung von 38.5 g (150 mMol) 9-Brom-phenanthren, 68.0 g (1000 mMol) über Na destilliertem Furan und 150 ccm Äther wurden innerhalb 2 Stdn. unter Rühren in der Siedehitze 150 mMol Lithiumpiperidid in Äther zuge tropft. Dabei schied sich ein farbl. Niederschlag ab. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Mit 4n Salzsäure wurden die basischen Verbindungen abgetrennt. Der Rückstand, der nach Waschen und Trocknen der Ätherlösung sowie Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb, wurde mit 100 ccm Methanol und 5 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde Methanol abdestilliert und durch Äther ersetzt. Mehrmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 2n Natronlauge sollte etwa gebildetes 1-Hydroxy-triphenylen abtrennen. Aus den alkalischen Auszügen konnten jedoch keine phenolischen Produkte isoliert werden.

Bei der Reaktion hatten sich 11.0 g (42 mMol) 9-Piperidino-phenanthren (28% d.Th.) gebildet (identifiziert durch Mischschmp.).

F. Variation der Reaktionspartner bei 3-Methoxy-benz-in

1. Zu 13.1 g (70 mMol) m-Brom-anisol in 140 ccm über Na destilliertem Furan wurden innerhalb von 4 Stdn. unter Rühren in der Siedehitze 140 mMol Lithiumdicyclohexylamid (aus 140 mMol bromidhaltigem Lithiumphenyl und 140 mMol Dicyclohexylamin) in 124 ccm Äther zuge tropft. Nach 14stdg. Stehen bei Raumtemperatur und 6stdg. Kochen unter Rückfluss wurde hydrolysiert. Die anschliessende Säurebehandlung liess die Entfernung des Furans geraten erscheinen. Beim Schütteln des in Äther aufgenommenen Rückstandes mit 5n Salzsäure fiel ein schwerlösliches Hydrochlorid an. Niederschlag und salzsaure Auszüge ergaben 4.00 g (14 mMol) Dicyclohexylamino-anisol vom Sdp. 182-185°/0.5 Torr in einer Ausbeute von 20% d.Th. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Amin zeigt einen Reinschmp. von 56° (aus Methanol). Der Vergleich seines IR-Spektrums mit dem von 3-Diäthylamino-anisol deutet daraufhin, dass 3-Dicyclohexylamino-anisol vorliegt.

(Mö 28) 3.799 mg Substanz, 0.169 ccm N₂ bei 26° und 717 Torr

C₁₉H₂₉NO (287.4)

Ber. N 4.87 Gef. N 4.79.

Die ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl 30 Min. mit 50 ccm Methanol und 1 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols wurde wieder mit Äther aufgenommen und dreimal mit insgesamt 60 ccm 2n Natronlauge ausgeschüttelt.

Nach dem Ansäuern dieser Auszüge konnten 2.57 g (15 mMol) kristallisiertes 1-Methoxy-5-hydroxy-naphthalin isoliert werden, das nach Destillieren (Sdp. 155-165⁰ (Badtemp.)/0.5 Torr und Umlösen aus Ligroin bei 138-139⁰ schmolz. Die Gesamtausbeute war, da zur Isomerisierung nur die Hälfte des Neutralteils eingesetzt wurde, 42% d.Th.

Die Literatur (46) gibt für 1-Methoxy-5-hydroxy-naphthalin Schmp. 139⁰ an.

2. Zu 68.5 ccm (87 mMol) bromidfreier Lithiumphenyllösung, 60.7 g (600 mMol) mit Tosylchlorid von primären und sekundären Aminen befreitem Triäthylamin und 70 ccm Äther wurden 2.52 g (20 mMol) m-Fluor-anisol, in 8 ccm Äther gelöst, unter Rühren in der Siedehitze zugefügt. Eine deutlich exotherme Reaktion war zu beobachten. Hydrolyse erfolgte nach 45 Min. Kochen. Nach Waschen und Trocknen mit Ätzkali wurden Äther und überschüssiges Triäthylamin über eine wirksame Kolonne abdestilliert. Neutrale und basische Produkte liessen sich mit 5n Salzsäure trennen. Die Neutralstoffe gingen etwa von 120-150⁰ (Badtemp.)/11 Torr über. Bei etwa 125-135⁰ (Badtemp.)/11 Torr destillierte das säurelösliche Reaktionsprodukt. Es erwies sich als 3-Diäthylamino-anisol; der Mischschmp. des Pikrates mit einem authent. Präparat gab keine Depression; das IR-Spektrum der freien Base zeigte weitgehende Ähnlichkeit mit dem der Vergleichssubstanz.

Zur quantitativen Analyse dienten für 3-Phenyl-anisol die IR-Banden bei 1180 und 1300 cm^{-1} , für 3-Diäthylamino-anisol die bei 740 und 830 cm^{-1} . Lösungsmittel war in beiden Fällen Cyclohexan.

Ausbeute: 1.15 g Neutralteil, roh enthalten

0.550 g = 2.99 mMol 3-Phenyl-anisol

3.07 g Basenanteil, roh enthalten

2.390 g = 13.3 mMol 3-Diäthylamino-anisol.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) J.Meisenheimer, Liebigs Ann.Chem. 323, 205 (1902).
- 2) J.F.Bunnnett und R.E.Zahler, Chem.Reviews 49, 273 (1951).
- 3) J.D.Roberts et alii, J.Amer.chem.Soc. 75, 3290 (1953).
- 4) R.Huisgen und H.Rist, Liebigs Ann.Chem. 594, 137 (1955).
- 5) a. R.Huisgen und J.Sauer, Chem.Ber. 91, 1453 (1958).
b. J.Sauer, R.Huisgen und A.Hauser, ebenda 91, 1461 (1958).
- 6) G.Wittig und L.Pohmer, ebenda 89, 1334 (1956).
- 7) R.Huisgen, J.Sauer und A.Hauser, ebenda 91, 2366 (1958).
- 8) R.Huisgen und H.König, ebenda 92, 203 (1959).
- 9) A.Bottini und J.D.Roberts J.Amer.chem.Soc. 79, 1458 (1957).
- 10) J.D.Roberts et alii, ebenda 78, 601 (1956).
- 11) W.Mack, Dissertation München, 1959.
- 12) G.Wittig, F.J.Meyer und G.Lange, Liebigs Ann.Chem. 571, 167 (1951).
- 13) a. F.W.Bergstrom et alii, J.org.Chemistry 1, 170 (1936).
b. R.E.Wright und F.W.Bergstrom, ebenda 1, 179 (1936).
- 14) R.Huisgen und J.Sauer, Chem.Ber. 92, 192 (1959).
- 15) G.W.Wheland, Resonance in organic Chemistry, New-York 1955.
- 16) C.K.Ingold und G.W.King, J.chem.Soc. (London) 1954, 2991.
- 17) H.Gilman und R.D.Gorsig, J.Amer.chem.Soc. 78, 2217 (1956).
- 18) J.F.Bunnnett und T.K.Brotherton, ebenda, 78, 6265 (1956).
- 19) H.Gilman, Org.Reactions 6, 352 und 8, 258.
- 20) H.Gilman und R.E.Brown, J.Amer.chem.Soc. 52, 3314 (1930).
- 21) H.Gilman und R.H.Kyle, ebenda 74, 3027 (1952).
- 22) J.English, J.F.Mead und C.Niemann, ebenda 62, 350 (1940).
- 23) G.A.Dyson, H.J.George und R.F.Hunter, J.chem.Soc. (London) 1927, 436.
- 24) G.Castelfranchi und G.Borra, Ann.Chim. (Roma) 43, 293 (1953).
- 25) Th.Posternak et alii, Helv.chim.Acta, 31, 525 (1948).
- 26) G.Balz und G.Schiemann, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1186 (1927).
- 27) S.Hünig, Chem.Ber. 85, 1056 (1952).
- 28) G.T.Morgan und E.A.Coulson, J.chem.Soc. 1929, 2211
- 29) J.I.G.Cadogan, D.H.Hey, G.H.Williams, ebenda, 1954, 3352.
- 30) P.D.Bartlett, M.Roha und R.M.Stiles, J.Amer.chem.Soc. 76, 2349 (1954).
- 31) E.E.Betts, L.Ross und C.Barclay, Canad.J.Chem. 33, 1768 (1955).
- 32) R.G.Jones, J.Amer.chem.Soc. 69, 2346 (1947).
- 33) P.M.Maginnity, C.A.Gaulin, ebenda, 73, 3579 (1951).
- 34) H.Erdmann, Liebigs Ann.Chem. 272, 141 (1893).
- 35) G.Schiemann, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1798 (1929).
- 36) S.F.Acree, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 990 (1904).
- 37) K.v.Auwers und W.Jülicher, ebenda 55, 2167 (1922).
- 38) J.Elks, J.W.Haworth und D.H.Hey, J.chem.Soc. (London) 1940, 1284.

- 39) P.Jacobson und A.Loeb, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 4085 (1903).
- 40) C.K.Bradsher, F.C.Brown und H.K.Porter, J.Amer.chem.Soc. 76, 2357 (1954).
- 41) G.Schiemann und W.Roselius, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1805 (1929).
- 42) E.de B.Barnett und F.G.Sanders, J.chem.Soc. (London) 1933, 434.
- 43) R.F.Evans, J.Inst.Petrol, (London) 40, 7 (1954);
vgl. C.A. 49, 2388 h (1955).
- 44) Cannizzaro, Gaz.chim.ital. 26, I, 19.
- 45) M.S.Newman, J.Amer.chem.Soc. 62, 870 (1940).
- 46) W.H.Bently, R.Robinson und C.Weizmann, J.chem.Soc. 91, 104 (1907),
Transactions.
- 47) E.L.May und E.Mosettig, J.org.Chemistry 11, 15 (1946).
- 48) J.Schulz, M.A.Goldberg, E.P.Ordas und G.Carsch, J.org.Chemistry 11, 320
(1946).
- 49) M.A.Goldberg, E.P.Ordas und G.Carsch, J.Amer.chem.Soc. 69, 261 (1947).
- 50) R.L.Ferm und C.A.Vander Werf, ebenda 72, 4809 (1950).
- 51) R.Huisgen, W.Mack, K.Herbig, N.Ott und E.Anneser, Chem.Ber. 93,
412 (1960).
- 52) C.Graebe, Liebigs Ann.Chem. 335, 122 (1904).
- 53) K.Herbig, Dissertation München, 1960.

Lebenslauf

Am 21.11.1933 wurde ich in Waldenburg/Schlesien als Sohn des Finanzbeamten Martin Möbius und seiner Ehefrau Erna, geb. Zolke, geboren.

Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Berlin bzw. Waldenburg. Meine weitere Ausbildung erhielt ich an den Oberschulen von Waldenburg und Kulmbach/Ofr. Zu Kulmbach legte ich am 14.7.1953 die Reifeprüfung ab.

Im WS 1953/54 begann ich das Chemiestudium in Erlangen und wechselte im WS 1955/56 an die Universität München über. Der Diplomvorprüfung unterzog ich mich am 22.6.1956, der Diplomhauptprüfung am 25.4.1958. Seit dieser Zeit war ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen mit der Aufertigung von Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt. Am 1. Oktober 1959 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.

